N° d'ordre : 177

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Claude CAZAUX

INGÉNIEUR E. S. E. R. B.

MAÎTRE EN ÉLECTRONIQUE ET AUTOMATIQUE

Construction et mise au point d'un appareil de mesure de temps de relaxation magnétique nucléaire T_1, $T_{1\rho}$ et T_2, par impulsions.

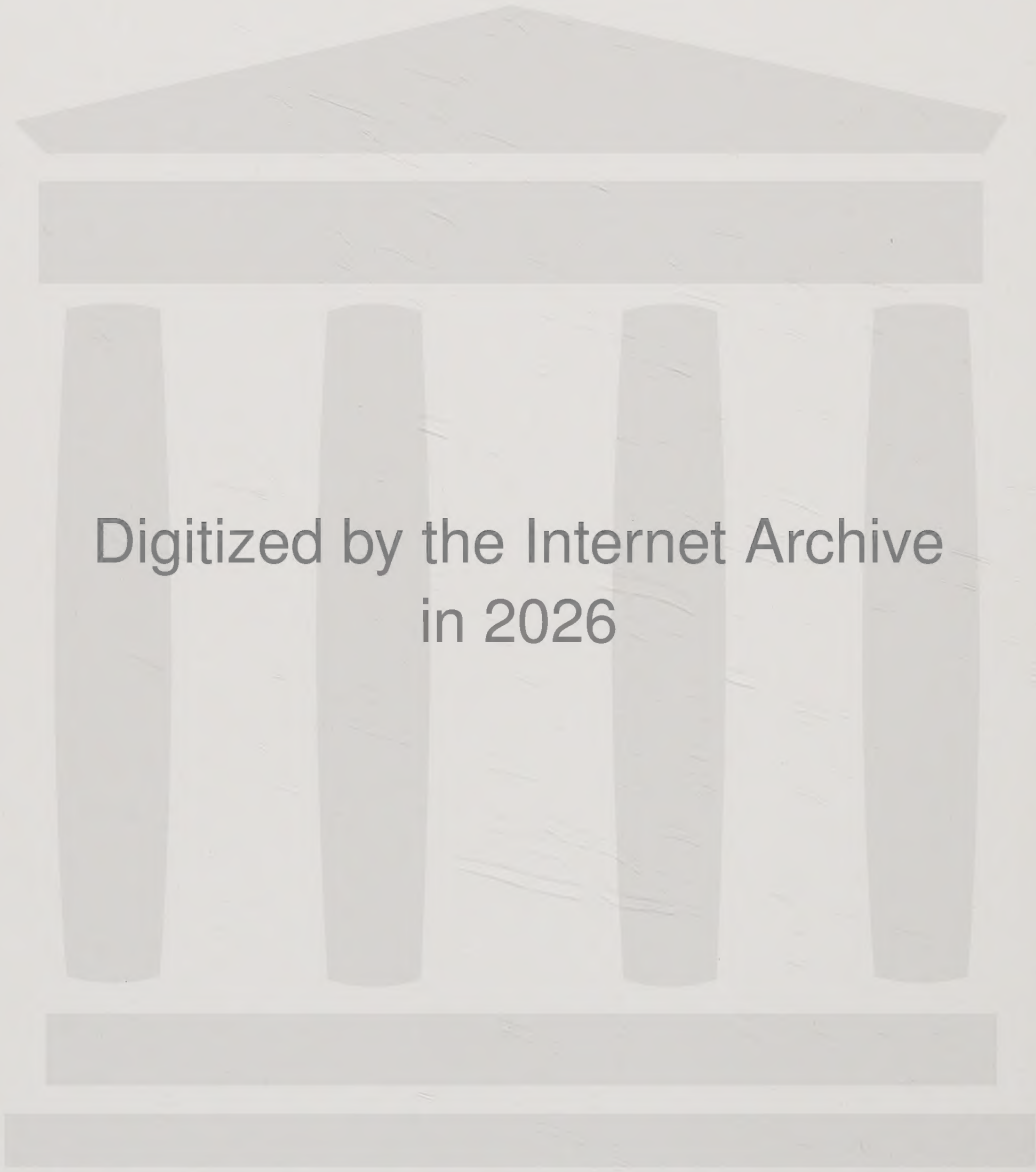
Application à l'étude de dérivés β substitués du naphtalène.

Soutenue le 13 septembre 1972, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT Membre correspondant de l'Institut, Professeur . *Président.*

M. B. LEMANCEAU, Professeur .....
M. N.-B. CHANH, Docteur ès Sciences ..... *Examinateurs*
M. J. DUFOURCQ, Docteur ès Sciences .....

— 1972 —


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547317_0027

N° d'ordre : 177

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

Claude CAZAUX

INGÉNIEUR E. S. E. R. B.

MAÎTRE EN ÉLECTRONIQUE ET AUTOMATIQUE

Construction et mise au point d'un appareil de mesure de temps de relaxation magnétique nucléaire T_1, $T_{1\rho}$ et T_2, par impulsions. Application à l'étude de dérivés β substitués du naphtalène.

Soutenue le 13 septembre 1972, devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT Membre correspondant de l'Institut, Professeur . *Président.*

M. B. LEMANCEAU, Professeur .....
M. N.-B. CHANH, Docteur ès Sciences ..... *Examinateurs*
M. J. DUFOURCQ, Docteur ès Sciences .....

— 1972 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes Parents,

A ma femme.

Je remercie Monsieur le Professeur PACAULT, membre correspondant de l'Institut, de m'avoir permis d'effectuer ce travail au Centre de Recherches Paul Pascal, qu'il dirige.

Monsieur le Professeur B. LEMANCEAU, après m'avoir proposé le sujet de cette thèse, a constamment suivi sa réalisation. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma très respectueuse admiration.

Monsieur N.B. CHANH, Docteur ès Sciences, m'a fait l'honneur et le plaisir de juger ce travail. Je l'en remercie très vivement.

Je suis heureux de pouvoir ici exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur J. DUFOURCQ, Docteur ès Sciences, qui, par ses conseils précieux et son aide constante, m'a initié à l'étude de la dynamique moléculaire.

Je remercie tous mes camarades du groupe de R.M.N., et en particulier, Monsieur P. LALANNE, de m'avoir fait profiter de leur expérience.

J'exprime enfin ma plus vive sympathie au personnel technique du laboratoire, et plus particulièrement, à Monsieur MOINEAU qui a réalisé ce mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Première Partie - RAPPELS THEORIQUES. 3

A - INTRODUCTION DES DIVERS TEMPS DE RELAXATION. 5

1 - Résonance Magnétique Nucléaire

2 - Précession nucléaire

3 - Equation de BLOCH

4 - Référentiel tournant

5 - Signal de précession libre

6 - Transformée de Fourier du spectre de fréquence

7 - Insuffisance des équations de BLOCH

B - MESURE DES TEMPS DE RELAXATION 17

1 - Mesure de T_1

2 - Mesure de T_2

3 - Mesure de $T_{1\rho}$

4 - Mesure du second moment par écho solide

C - MECANISME DE LA RELAXATION 27

1 - Introduction

2 - Le champ local dans les solides cristallins

3 - Mouvements dans les solides

4 - Expression de l'Hamiltonien dipôlaire en présence de mouvements

5 - Intérêt des différentes mesures de temps de relaxation

Deuxième partie - DESCRIPTION DU SPECTROMETRE UTILISE CONSTRUCTION ET MISE AU POINT 37

A - PRINCIPE GENERAL DU SPECTROMETRE 39

B - ETUDE DETAILLEE DU SPECTROMETRE. 41

I - Emission des impulsions de radiofréquence

II - Cellule de mesure

III - Récepteur

IV - Electroaimant

V - Variation thermique

C - TESTS ET PERFORMANCE DE L'APPAREIL. 57
I - Sensibilité
II - Linéarité
III - Temps de recouvrement

Troisième partie - PARTIE EXPERIMENTALE. *59*
A - INTRODUCTION. 61
B - MANIPULATION 65
C - INTERPRETATION 67

CONCLUSION. 79

BIBLIOGRAPHIE. 81

INTRODUCTION

Le but du travail exposé ici est de construire et de mettre au point un appareil de mesure des temps de relaxation nucléaire, et, en particulier, du temps $T_{1\rho}$, temps de relaxation longitudinal dans le référentiel tournant.

En effet, la mesure de ce temps de relaxation fournit des renseignements précieux dans l'étude des mouvements moléculaires. Plus précisément, cette technique est une des rares permettant d'étudier un mouvement lent.

Ce spectromètre vient donc compléter l'appareillage déjà existant au Centre de Recherches Paul Pascal, mis à la disposition des chercheurs intéressés par la dynamique moléculaire.

Nous avons construit ce spectromètre en partie avec du matériel dont disposait le laboratoire (électroaimant, partie haute puissance), l'autre partie étant entièrement réalisée par nos soins : programmeur d'impulsions logiques, récepteur et tête porte échantillons.

Après avoir mis au point cet appareil et avoir fait les tests de contrôle, nous l'avons utilisé dans l'étude de composés dérivés du naphtalène.

Nous exposerons donc d'abord la construction du spectromètre, puis les résultats expérimentaux obtenus et leur interprétation.

- Première partie -

R A P P E L S T H E O R I Q U E S

A - INTRODUCTION DES DIVERS TEMPS DE RELAXATION

1 - Résonance magnétique nucléaire

• Un noyau de spin I, placé dans un champ magnétique H_o, a $2I + 1$ niveaux d'énergie séparés de $\Delta E = \frac{\mu H_o}{I}$, μ étant le moment magnétique donné par

$$\mu = \frac{\gamma\ h\ I}{2\ \pi}$$

γ est le rapport gyromagnétique et h la constante de PLANK.

La fréquence d'irradiation qui induit une transition entre deux niveaux adjacents est donnée par

$$\nu_o = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma\ H_o}{2\pi} \quad (Hz)$$

où $\omega_o = \gamma\ H_o \quad (rd/s)$

• Considérons une population de noyaux placés dans un champ magnétique. Lorsque l'équilibre est établi, les noyaux sont répartis dans les différents niveaux d'énergie selon une distribution de BOLTZMANN. Cependant, cette répartition ne peut s'établir que s'il existe des échanges d'énergie entre les spins nucléaires et le reste du milieu appelé réseau.

Si l'on perturbe cette distribution, le système de spins revient à l'équilibre avec le réseau par un processus de relaxation exponentiel, caractérisé par T_1, "temps de relaxation spin-réseau".

D'autre part, dans les solides ou dans les liquides dont les molécules ont des mouvements lents, les interactions dipôle-dipôle créent des champs locaux maintenant chaque spin en équilibre avec ses voisins. Lorsque le système de spins est perturbé, il revient à sa position d'équilibre par un processus de relaxation exponentiel de constante de temps T_2, appelé "temps de relaxation spin-spin".

2 - Précession nucléaire

Si un moment magnétique est placé dans un champ faisant un angle θ avec la direction du moment, il subit un couple entraînant un mouvement de précession du moment magnétique autour de la direction du champ (figure ci-dessous), avec la fréquence donnée par l'équation de LARMOR

$$\nu_o = - \frac{\gamma H_o}{2\pi} \quad (Hz)$$

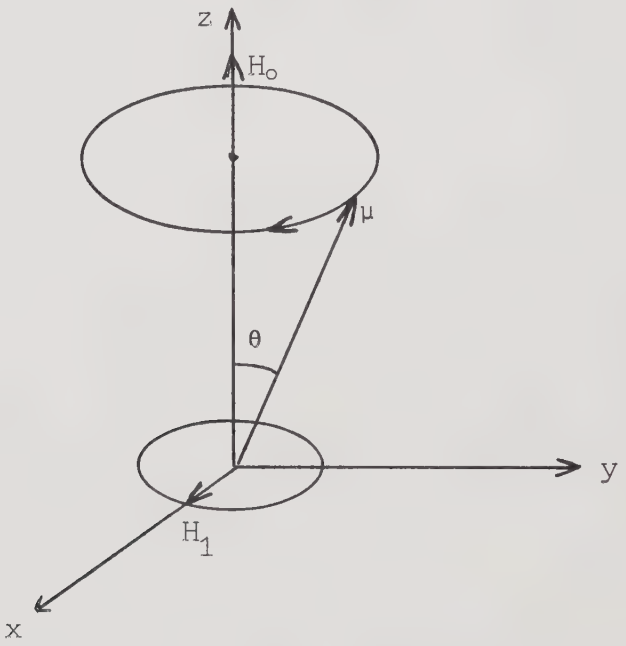


Figure 1

Cette image classique s'adapte bien à l'interprétation qualitative des phénomènes de relaxation de spin.

Lorsque le système de spins est soumis à un champ de radiofréquence ν_{rf}, il absorbe de l'énergie si la condition de résonance est satisfaite :

$$\nu_{rf} = \nu_o$$

Dans les expériences de résonance magnétique nucléaire, on a généralement affaire à un système contenant un grand nombre de noyaux identiques, placés dans un champ magnétique. Tous les moments prennent un mouvement de précession de même fréquence, et il n'y a aucune distinction entre les axes Ox et Oy. Par contre, il apparait une composante de la magnétisation le long de Oz (figure 2). En effet, la distribution de BOLTZMANN favorisant les

niveaux d'énergie les plus bas, à l'équilibre, il y a un plus grand nombre de noyaux alignés dans la direction de H_o, que dans la direction opposée. Par conséquent, du point de vue macroscopique, on observe une magnétisation M_o orientée selon Oz avec

$$M_o = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 H_o I (I + 1)}{3 k T}$$

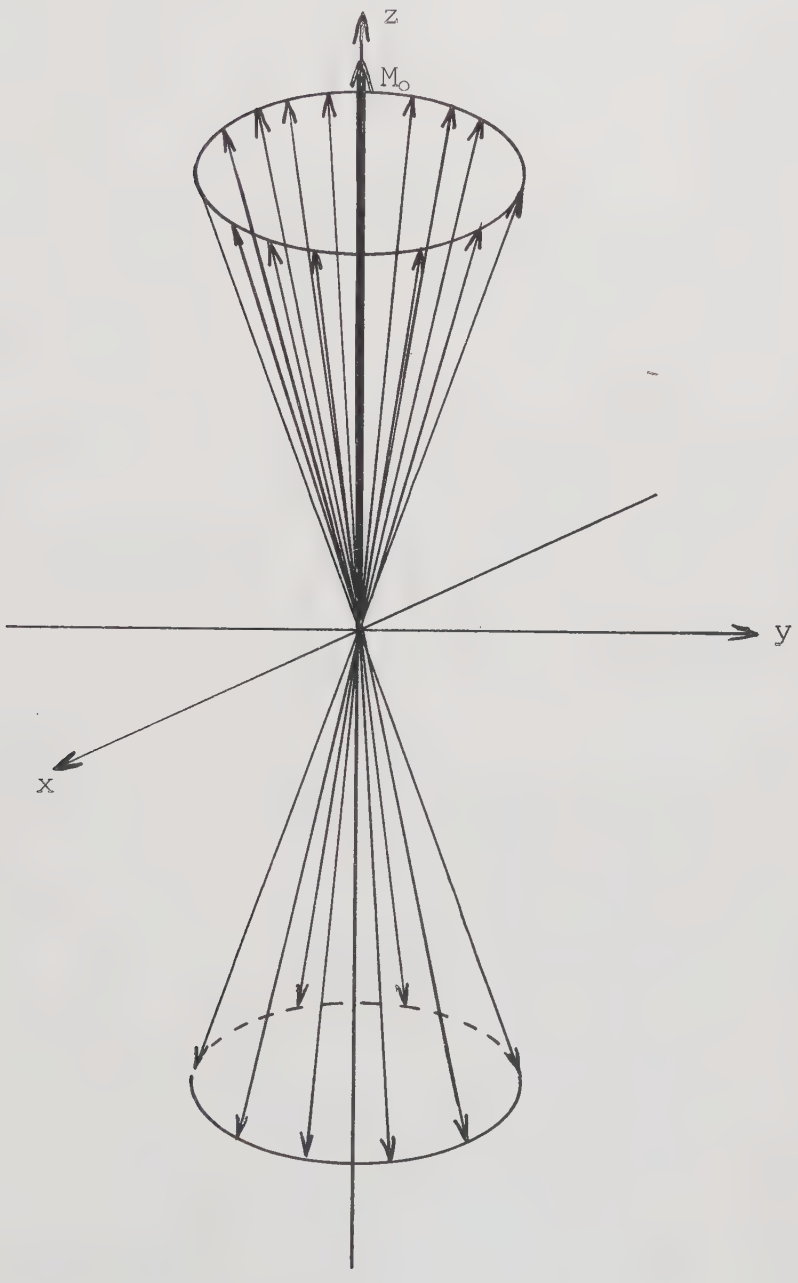


Figure 2

L'évolution de la magnétisation M au cours de la relaxation est décrite en mécanique classique par les équations de BLOCH.

L'intérêt de traiter le problème dans un référentiel tournant découle de la forme des équations.

3 - Equations de BLOCH

BLOCH a montré que le mouvement de la magnétisation macroscopique, en présence d'un champ magnétique, pouvait s'exprimer par des équations différentielles phénoménologiques.

Dans un champ homogène $\vec{H}$, l'équation du mouvement d'un ensemble de spins n'interagissant pas les uns sur les autres, s'écrit

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{H} \qquad \text{(théorème du moment cinétique)}$$

$\vec{H}$ étant la somme du champ appliqué $\vec{H}_o$ et du vecteur magnétique du champ de radiofréquence $\vec{H}_1$*.

$\vec{H}_1$ peut être considéré comme un champ tournant dans le plan xOy à la pulsation ω.

Les composantes de $\vec{H}$ s'écrivent alors

$$H_x = H_1 \cos \omega t$$
$$H_y = H_1 \sin \omega t$$
$$H_z = H_o$$

Portons ces valeurs dans l'équation précédente. Il vient :

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y H_o + M_z H_1 \sin \omega t)$$
$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_o)$$
$$\frac{dM_z}{dt} = - \gamma (M_x H_1 \sin \omega t + M_y H_1 \cos \omega t)$$

Ces équations sont incomplètes, car elles ne tiennent pas compte du phénomène de relaxation. En effet, lorsque le champ H_1 est supprimé, M_x et M_y décroissent

* *Il s'agit en fait de la composante du champ de radiofréquence tournant dans le sens efficace.*

vers leur valeur d'équilibre nulle, tandis que M_z revient vers M_o.

Les équations de BLOCH s'écrivent finalement

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma \, (M_z \, H_o + M_z \, H_1 \sin \omega \, t) - \frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma \, (M_z \, H_1 \cos \omega \, t - M_x \, H_o) - \frac{M_y}{T_2}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = - \gamma \, (M_x \, H_1 \sin \omega \, t + M_y \, H_1 \cos \omega \, t) - \frac{M_z - M_o}{T_1}$$

T_1 est aussi appelé temps de relaxation longitudinal et T_2 temps de relaxation transversal. En effet, T_1 et T_2 décrivent l'évolution des composantes de la magnétisation respectivement le long de l'axe du champ H_o et perpendiculairement à cet axe (figure 3).

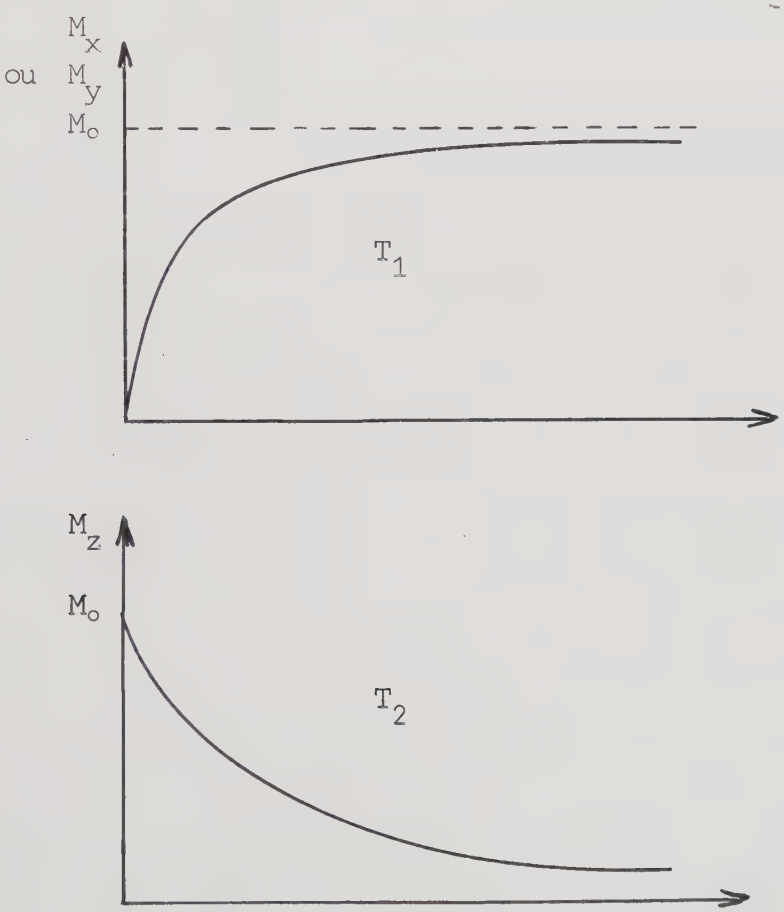


Figure 3

La résolution des équations de BLOCH est considérablement simplifiée dans un système d'axes tournant autour de H_o.

4 - Référentiel tournant

Le vecteur magnétisation a un mouvement simple dans un référentiel tournant à la fréquence de précession ω

$$\left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial t}\right)_{rot} = \gamma \vec{M} \wedge \left(\vec{H} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}\right)$$

L'axe Oz' de ce référentiel est confondu avec l'axe Oz du référentiel de l'aimant.

Les axes Ox' et Oz' tournent à la fréquence

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi}$$

par rapport au référentiel de l'aimant.

$\vec{\omega}$ est porté par l'axe Oz.

Tout se passe comme si le champ magnétique $\vec{H}$ était remplacé par un champ effectif H_{eff}, somme de $\vec{H}$ et d'un champ fictif $\frac{\vec{\omega}}{\gamma}$.

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \qquad \vec{H}_{eff} = \vec{H}_o + \vec{H}_1 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$$

La magnétisation M a alors un mouvement de précession autour du champ H_{eff}.

Ox' et Oz' tournant à la fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ par rapport à Ox et Oy, le changement de variable conduit à

$$M_{x'} = M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t$$
$$M_{y'} = -(M_x \sin \omega t + M_y \cos \omega t)$$
$$M_{z'} = M_z$$

$M_{x'}$ et $M_{y'}$ sont généralement notés u et v.

Les équations de BLOCH s'écrivent alors dans le référentiel tournant

$$\frac{du}{dt} + \frac{u}{T_2} + (\omega_o - \omega)\, v = 0$$

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{T_2} - (\omega_o - \omega)\, u + \gamma H_1 M_z = 0$$

$$\frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z - M_o}{T_1} - \gamma H_1 v = 0$$

- En régime stationnaire, la solution est immédiate.

$$\frac{du}{dt} = \frac{dv}{dt} = 0$$

$$u \sim \frac{T_2^{\,2}(\omega_o - \omega)}{1 + T_2^{\,2}(\omega_o - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^{\,2} T_1 T_2}$$

$$v \sim \frac{T_2}{1 + T_2^{\,2}(\omega_o - \omega) + \gamma^2 H_1^{\,2} T_1 T_2}$$

Les appareils à balayage en onde continue détectent la composante v, donnant ainsi le spectre de fréquence.

En champ de radiofréquence faible, on obtient un spectre Lorentzien

$$v \sim \frac{T_2}{1 + T_2^{\,2}(\omega_o - \omega)}$$

- En régime d'impulsion, si l'on choisit un référentiel tournant à la vitesse angulaire

$$\omega_o = -\gamma H_o$$

on a alors $H_{eff} = H_1$.

M subit alors un mouvement de précession autour de l'axe du champ H_1, c'est-à-dire dans le plan y'Oz' si H_1 est orienté selon Ox'.

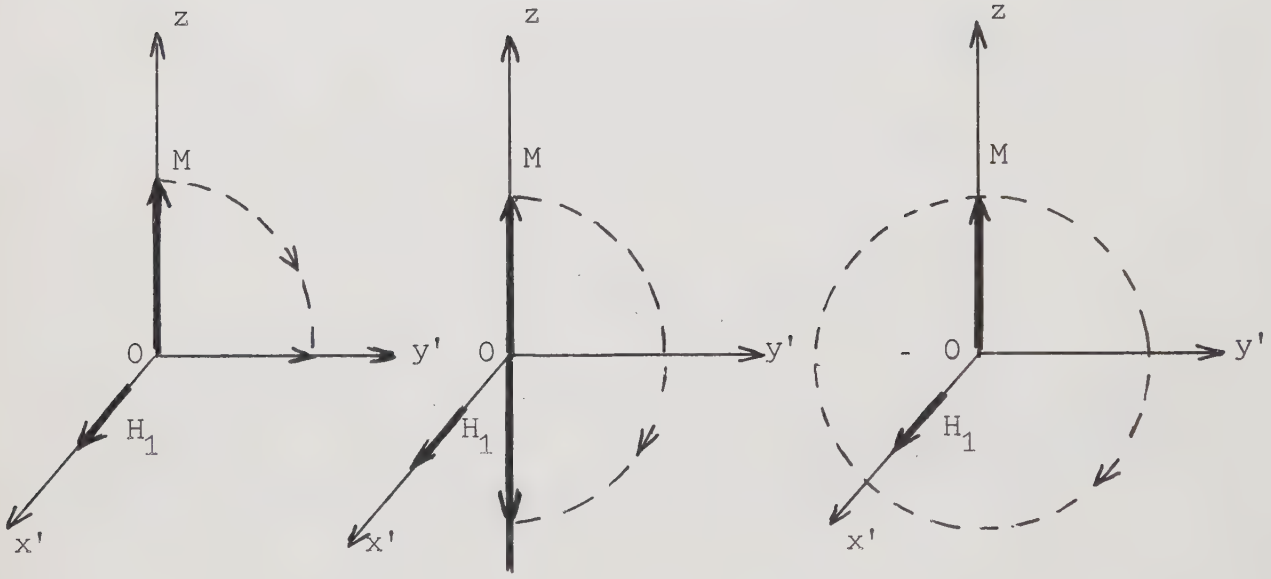
Au bout d'un temps t, $\vec{M}$ a décrit un angle θ tel que

$$\theta = \gamma H_1 t$$

à condition que γH_1 soit beaucoup plus grand que $\frac{1}{T_2}$ et $\frac{1}{T_1}$.

Si, à cet instant, le champ H_1 est coupé, on dit que l'on a réalisé une impulsion de θ radians.

Les impulsions le plus couramment utilisées sont les impulsions de $\frac{\pi}{2}$, π et 2π, correspondant à des temps $\frac{\pi}{2\ \gamma\ H_1}$, $\frac{\pi}{\gamma\ H_1}$, $\frac{2\pi}{\gamma\ H_1}$ (figures 5a, 5b, 5c).



5 - Signal de précession libre

Si une impulsion de $\frac{\pi}{2}$ est appliquée à un système de spins, la magnétisation $\vec{M}$ se trouve orientée selon Oy' par suite de la précession autour de H_1 porté par l'axe Ox'.

A la fin de l'impulsion, le champ H_1 est coupé. Les noyaux échangent de l'énergie entre eux, les moments se dispersent et M_y décroît avec la constante de temps T_2 (figure 6). Si le champ H_o n'est pas homogène sur tout le système, les fréquences de précession de tous les noyaux ne sont pas égales et la décroissance de $M_{y'}$ peut être décrite en première approximation par une constante de temps T'_2.

D'autre part, les moments nucléaires cèdent de l'énergie au réseau par un processus de relaxation spin-réseau, et M'_z revient à sa valeur initiale M_o avec une constante de temps T_1.

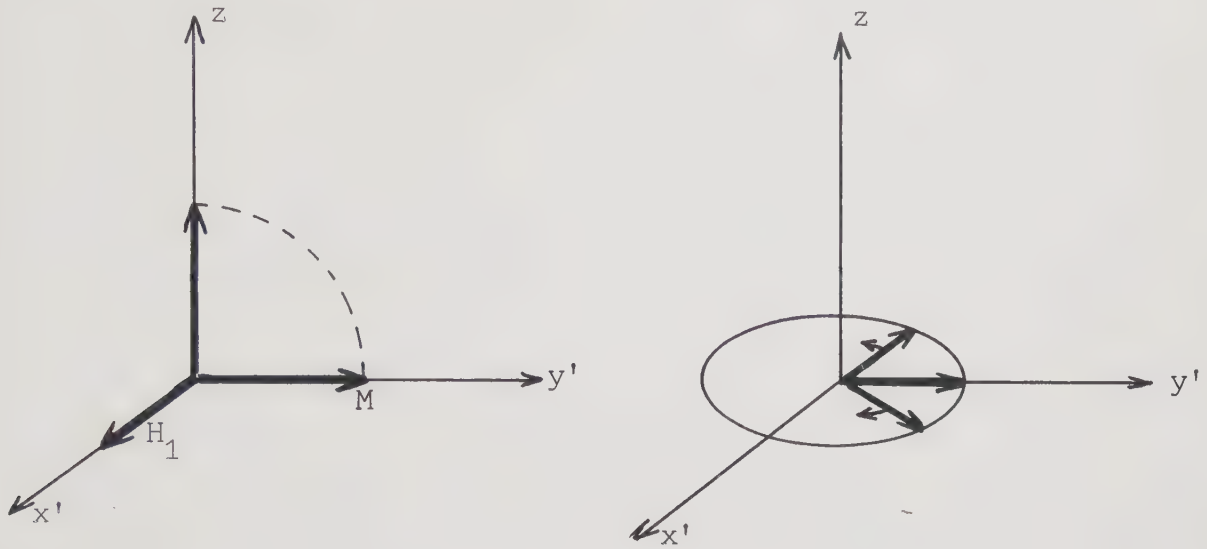


Figure 6

Donc, à la fin de l'impulsion de champ H_1, les moments perdent leur cohérence de phase de précession. Si l'on se place dans le plan xOy et que l'on observe l'évolution de la composante $M_{y'}$, on obtient le signal de "précession libre". (figure 7).

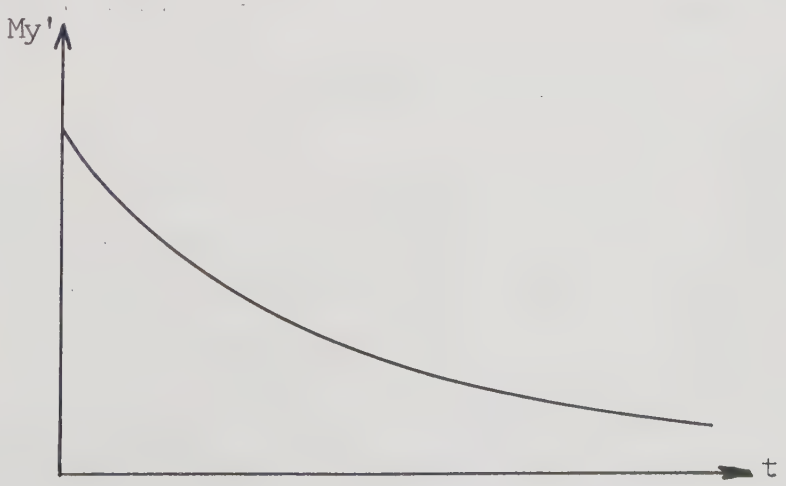


Figure 7

6 - Transformée de FOURIER du spectre de fréquence

Considérons un système dont le spectre, en régime stationnaire, est décrit par une fonction f(u), où $u = \omega - \omega_o$.

La contribution à M_o des noyaux dont la précession a lieu à la fréquence ω, s'écrit

$$dM_o = M_o\, f(u)\, du$$

Après l'impulsion de $\frac{\pi}{2}$, les noyaux ayant un mouvement de précession à la fréquence ω, auront à l'instant t un déphasage par rapport à Oy' égal à

$$\psi = (\omega - \omega_o)\, t = u\, t$$

Leur contribution sera égale à

$$dM_{y'} = M_o\, f(u) \cos u\, t\, du$$

La magnétisation observée durant la précession libre étant la somme de toutes les magnétisations élémentaires, s'écrit alors

$$M_{y'} = M_o \int_{-\infty}^{+\infty} f(u) \cos u\, t\, du$$

Donc, la magnétisation est égale à la partie réelle de la transformée de FOURIER de la distribution f(u), c'est-à-dire du spectre de fréquence.

7 - Insuffisance des équations de BLOCH

REDFIELD a montré que les équations de BLOCH sont insuffisantes lorsque le système est soumis à un champ de radiofréquence intense.

Une modification simple consiste à observer que, dans le référentiel tournant, les directions Ox' et Oy' ne sont pas équivalentes.

Les équations de BLOCH doivent s'écrire :

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y H_o + M_z H_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2^*}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_o) - \frac{M_y}{T_2}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = - \gamma (M_x H_1 \sin \omega t + M_y H_1 \cos \omega t) - \frac{M_z - M_o}{T_1}$$

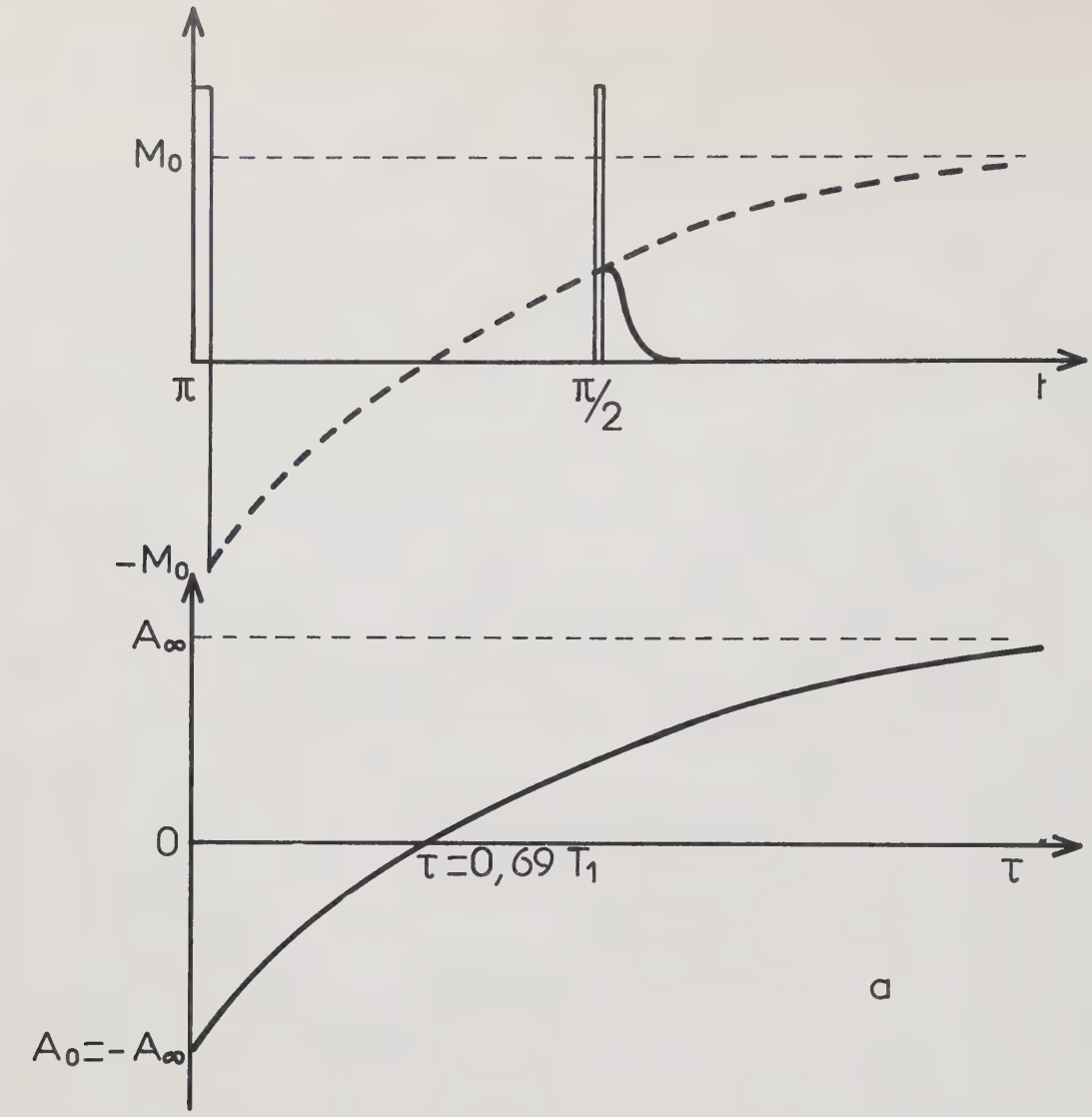
Lorsque le champ H_1 est intense, T_2^* est en fait un temps de relaxation spin-réseau transverse, et T_2^* est de l'ordre de T_1.

Lorsque H_1 tend vers zéro, T_2^* est de l'ordre de T_2. Dans les liquides, où $T_1 \# T_2$, un seul temps de relaxation décrit bien le phénomène.

Par contre, dans les solides, $T_1 > T_2$, et on doit rechercher une modification plus profonde des équations de BLOCH.

REDFIELD a introduit l'existence d'une température de spin dans le référentiel, qui permet d'écrire que la relaxation spin-réseau se fait le long de l'axe du champ effectif avec un temps de relaxation caractéristique du système. Ce temps de relaxation est noté $T_{1\rho}$, c'est-à-dire T_1 dans le référentiel tournant. Si l'on se place à la résonance, le champ effectif se réduit à H_1 et $T_{1\rho}$ se confond avec T_2^*.

Par contre, si l'on supprime le champ H_1, le champ effectif se trouve rejeté le long de H_o, et $T_{1\rho}$ est confondu avec T_1.


M0
π
π/2
t
-M0
A∞
0
τ = 0,69 T1
τ
A0 = - A∞
a

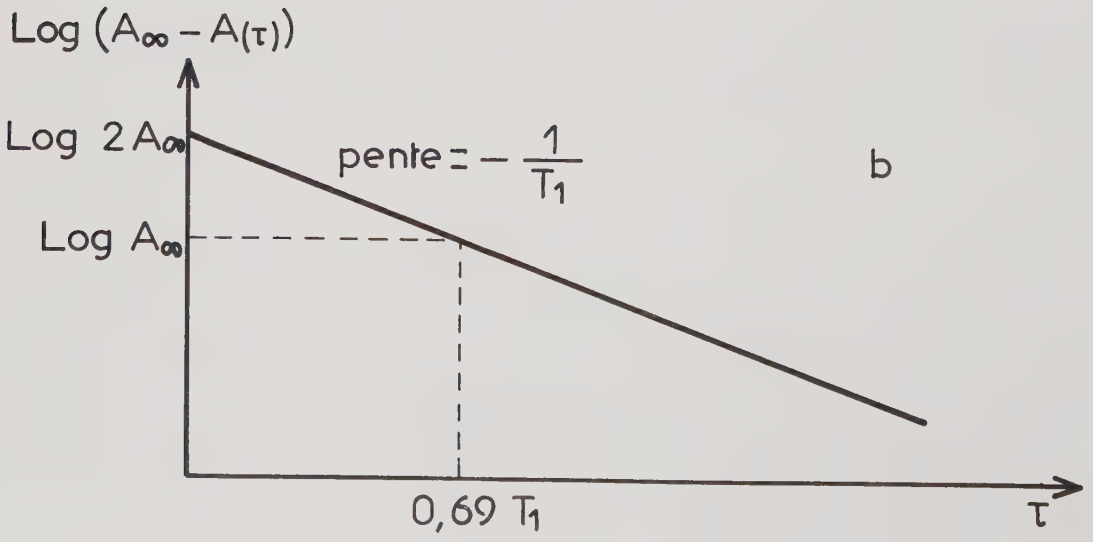

Log (A∞ - A(τ))
Log 2 A∞
pente = - 1/T1
Log A∞
b
0,69 T1
τ

Figure 9

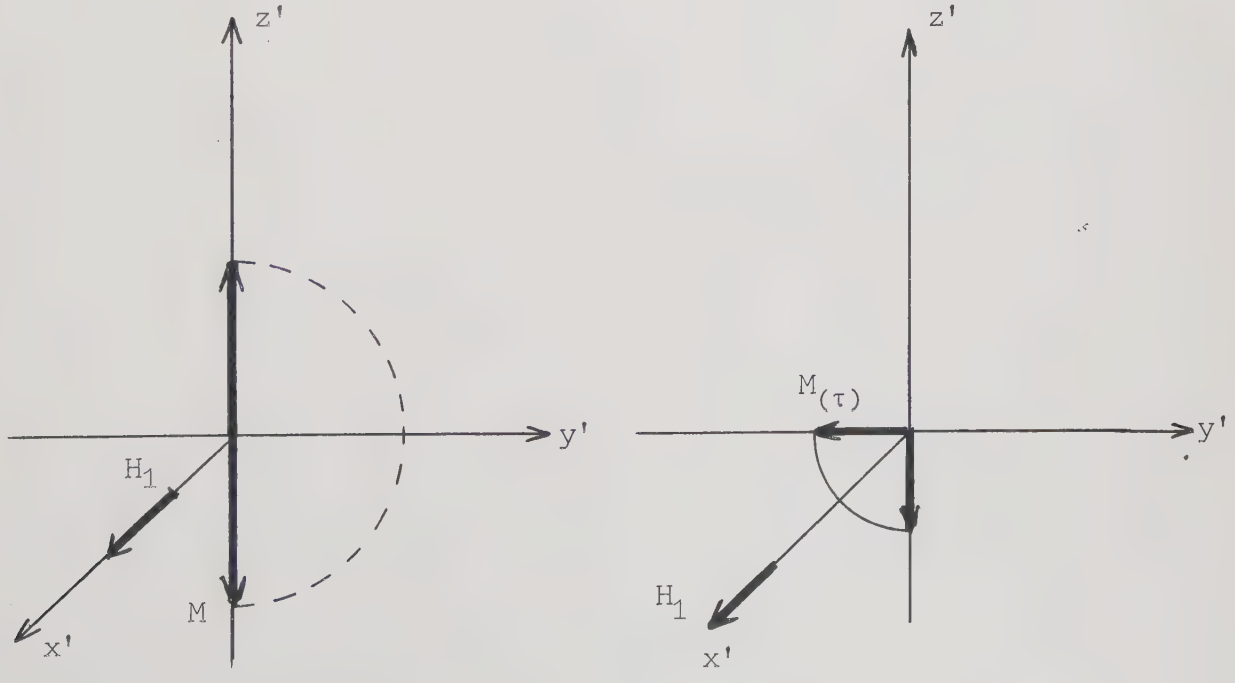
B - MESURE DES TEMPS DE RELAXATION

1 - Mesure de T_1

Les méthodes impulsionnelles permettent de mesurer T_1 sur des gammes très étendues de quelques millisecondes à plusieurs dizaines de secondes. La méthode la plus utilisée est la séquence π, τ, $\frac{\pi}{2}$.

1.1. Séquence (π, τ, $\frac{\pi}{2}$)

On applique au système de spins une impulsion de 180°, qui inverse la magnétisation **M** et l'oriente selon l'axe Oz' (fig. 8a). La relaxation longitudinale intervient alors, et M revient de sa valeur M_z vers sa valeur d'équilibre M_o. Un temps τ après la fin de la première impulsion, on applique une impulsion de $\frac{\pi}{2}$. Celle-ci a pour effet d'orienter $M_{z\,(\tau)}$ selon l'axe d'observation Oy (fig. 8b). Un signal de précession libre est alors observé. La valeur initiale de ce signal est proportionnelle à la valeur de M_y, c'est-à-dire à la valeur de M_z à l'instant τ. En répétant cette séquence avec des valeurs différentes de τ, on obtient la courbe (fig. 9) qui décrit le retour de M_z à sa valeur d'équilibre M_o.



a Figure 8 b

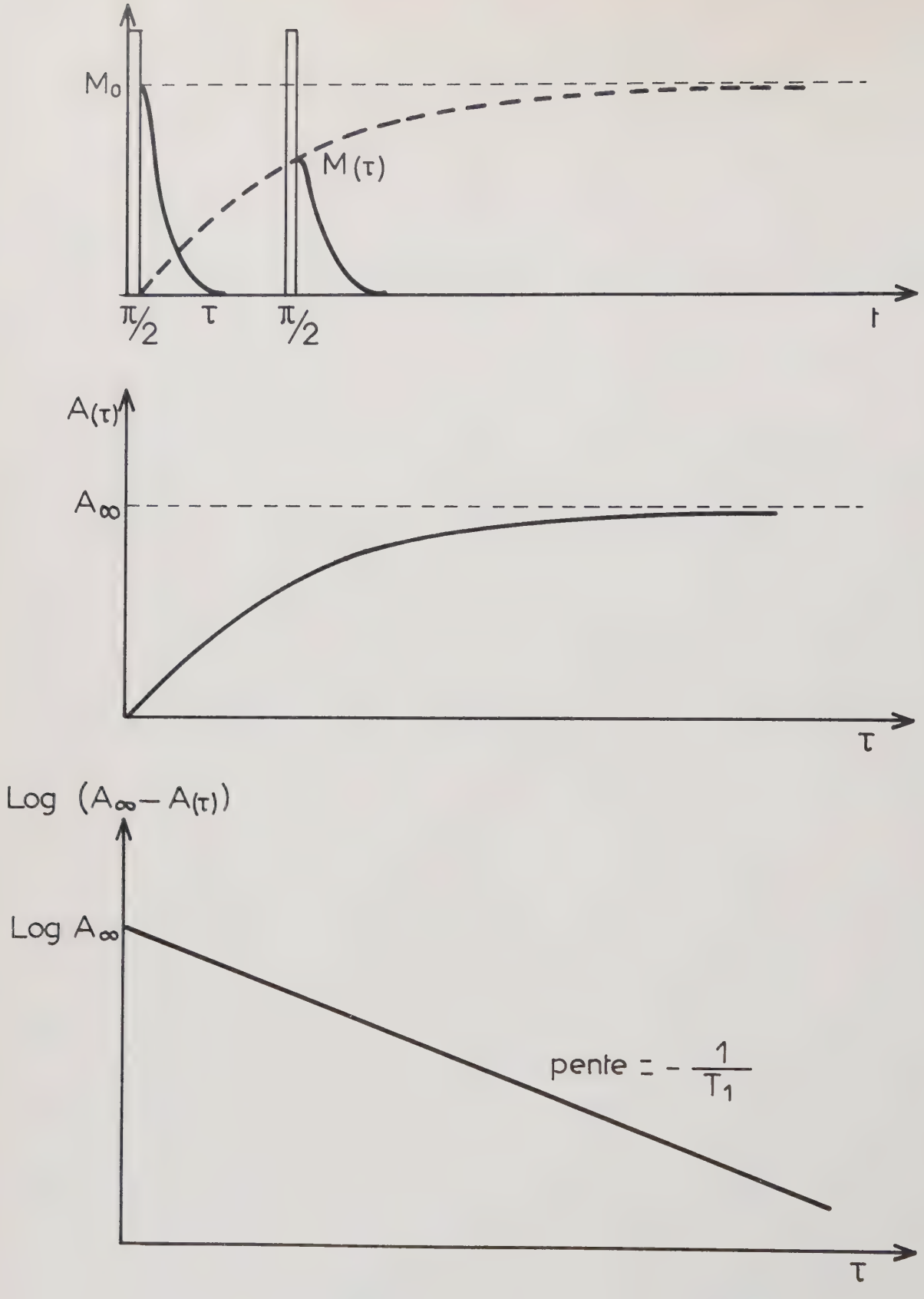


Figure 11

Quantitativement, le retour à l'équilibre de M_z s'écrit

$$M_{z\,(\tau)} = M_o\,(1 - 2\,e^{-\frac{\tau}{T_1}})$$

Pratiquement, on trace la courbe

$$\text{Log}\,(A_\infty - A_\tau) = \text{Log}\,2\,A_\infty - \frac{\tau}{T_1} = f\,(\tau)$$

en appelant A l'amplitude du signal observé.

On obtient ainsi une droite de pente $-\frac{1}{T_1}$ (fig. 9b), lorsque $A_\tau = 0$, $\tau = 0{,}69\ T_1$.

T_1 peut donc être déterminé à partir du τ correspondant à un signal de précession libre nul. Cette méthode de "τ nul" est utile pour avoir une estimation, mais ne permet pas de mesure précise du temps de relaxation T_1.

1.2. Séquence $\frac{\pi}{2}$, τ, $\frac{\pi}{2}$.

Cette séquence est également très utilisée : on applique au système de spins une impulsion de $\frac{\pi}{2}$, qui a pour effet d'orienter la magnétisation M selon l'axe Oy'. Si $T_1 >> T_2$, M_y revient à zéro beaucoup plus vite que M_z revient à sa valeur initiale M_o. On peut donc considérer que le retour de M_z à M_o se fait le long de Oz'. Au bout d'un temps τ, M vaut $M_{(\tau)}$. Une deuxième impulsion de $\frac{\pi}{2}$ oriente $M_{(\tau)}$ selon l'axe d'observation Oy' (fig. 10).

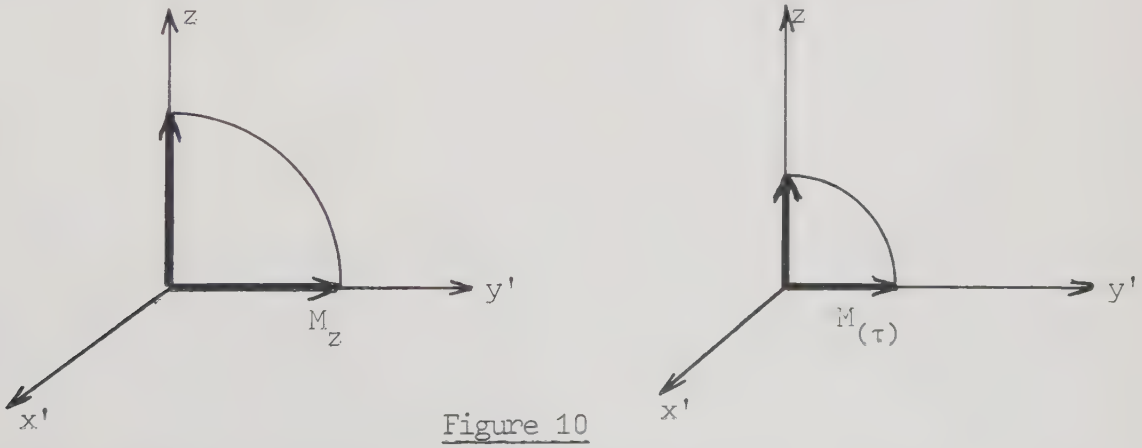


Figure 10

En répétant la séquence avec des valeurs de τ différentes, on obtient la courbe (fig. 11) qui, comme dans la méthode précédente, est caractérisée par le temps de relaxation T_1.

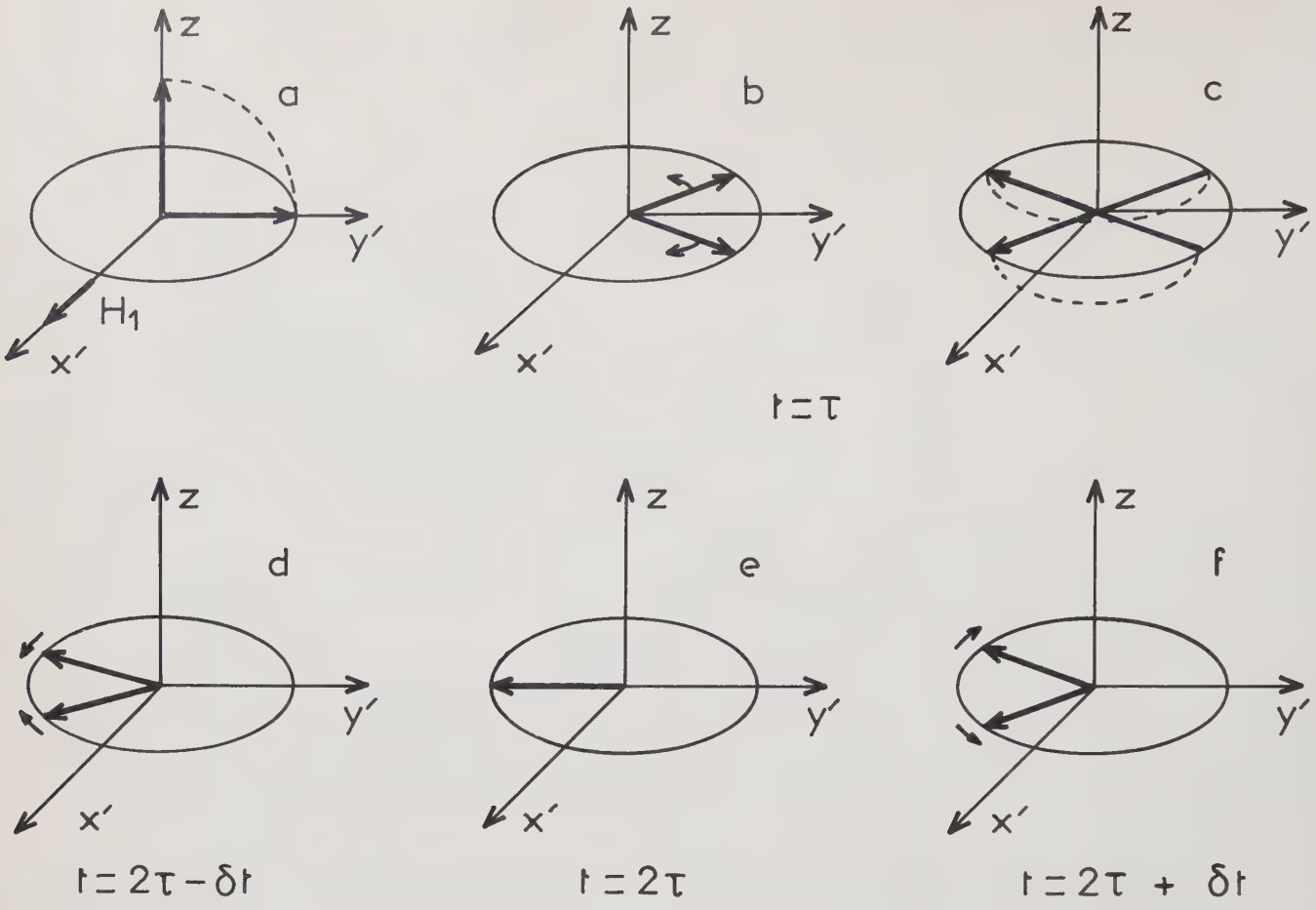


Figure 12

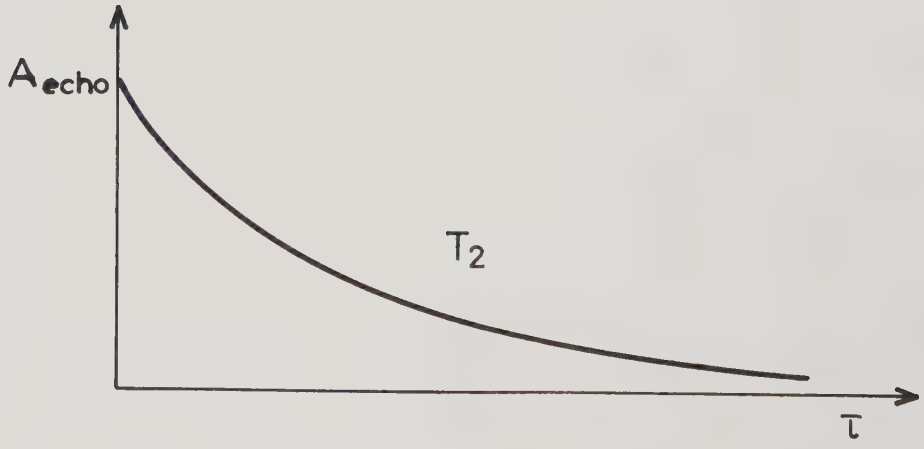


Figure 13

1.3. Méthode de saturation

Une série d'impulsions rapprochées de $\frac{\pi}{2}$ sature le système de sorte que, à la fin de la séquence, $Mz_{(o)} = 0$. Une deuxième impulsion de $\frac{\pi}{2}$, appliquée à l'instant τ permet de suivre l'évolution de M. En effet :

$$Mz_{(\tau)} = M_o \left(1 - \exp - \frac{\tau}{T_1}\right)$$

Cette méthode est très utilisée pour l'étude des corps dont le T_1 est long.

2 - Mesure de T_2

On mesure le temps de relaxation T_2 par les méthodes d'écho de spin.

On applique au système de spins une impulsion de 90°, orientant M selon l'axe Oy' (fig. 12 a). Un certain nombre de spins subissent des transitions et perdent leur cohérence de phase : c'est la relaxation transverse. En outre, du fait de l'inhomogénéité du champ H_o, tous les noyaux ne prennent pas la même vitesse de précession, et on assiste à une dispersion des moments magnétiques élémentaires (fig. 12 b). A la date τ, on applique une impulsion de 180° qui a pour effet d'inverser tous les spins (fig. 12 c). Parmi les spins qui n'ont pas subi la relaxation, ceux qui étaient en avance de phase se retrouvent en retard, et vice versa (fig. 12 d). Au temps 2τ, leur déphasage est nul et tous les moments se refocalisent le long de l'axe Oy' (fig. 12 e). C'est le phénomène d'écho. Puis, à un temps supérieur à 2τ, les moments se déphasent à nouveau (fig. 12 f).

L'amplitude de l'écho est proportionnelle au nombre de spins qui n'ont pas subi la relaxation transverse au bout du temps 2τ. Dans les liquides, on trouve généralement

$$M(2\tau) = M_o \exp - \frac{2\tau}{T_2} \qquad \text{(fig. 12 c)}$$

Il suffit de répéter cette séquence avec des valeurs de τ différentes. On obtient alors la courbe (fig. 13) caractérisée par le temps T_2.

L'application de cette méthode est limitée à cause du phénomène de diffusion. La refocalisation de tous les moments élémentaires suppose que chaque noyau reste dans un champ constant pendant l'expérience. Si la diffusion déplace les noyaux porteurs de spins dans le champ inhomogène, l'amplitude de l'écho est réduite.

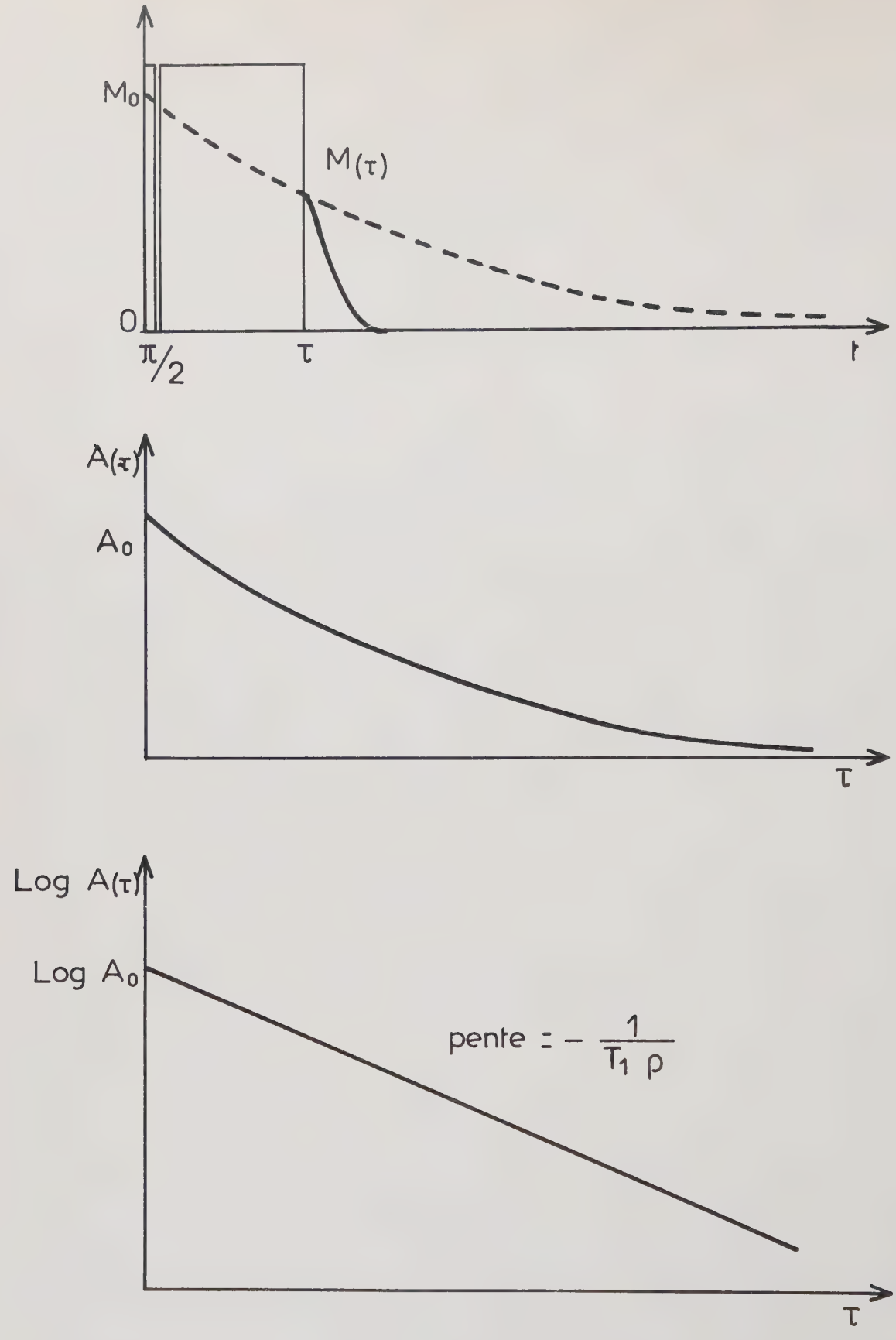


Figure 15

3 - Mesure de $T_{1\rho}$

Il existe une relaxation spin-réseau en présence de champ de radiofréquence à la fréquence de résonance ; la magnétisation est alors orientée par le champ efficace. Si la magnétisation obtenue en champ statique

$$M_o = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I (I + 1) H_o}{3 k T}$$

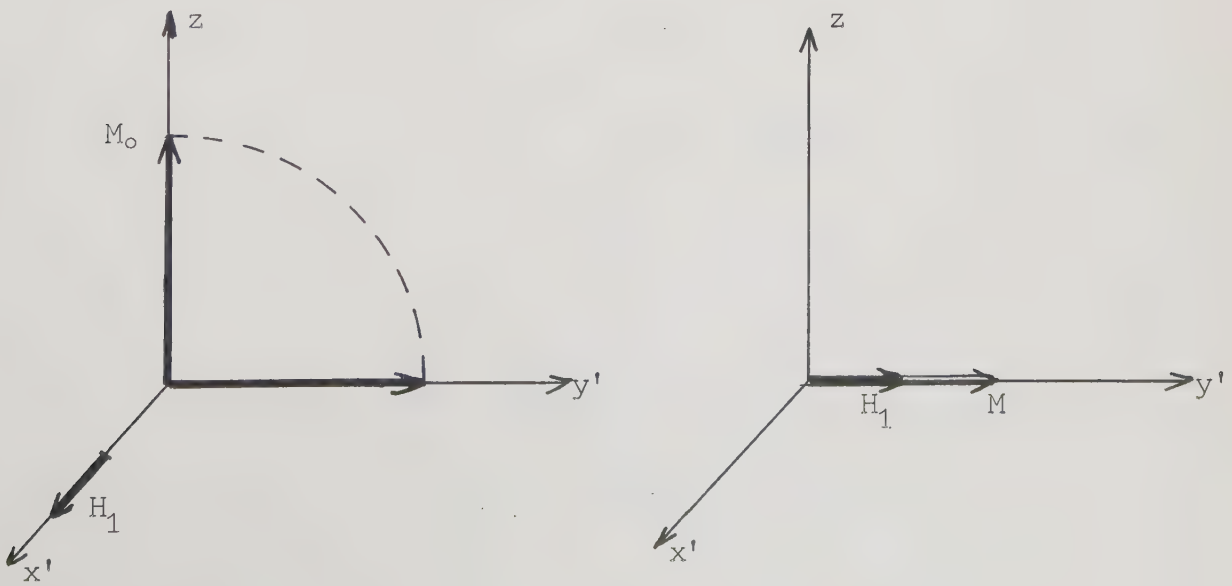
est orientée dans la direction de H_1 (Ox') par un procédé quelconque, le système de spins est alors soumis au seul champ efficace tournant $H_{eff} = H_1$. Le système de spins n'est plus en équilibre thermique et la magnétisation décroît de la valeur M_o à la valeur d'équilibre

$$M_1 = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I (I + 1) H_1}{3 k T}$$

avec une constante de temps notée $T_{1\rho}$ appelée temps de relaxation dans le référentiel tournant.

Comme H_1 est beaucoup plus petit que H_o, M_1 est inobservable.

Pour mesurer $T_{1\rho}$, il faut donc, d'abord, aligner la magnétisation avec le champ H_1. Pour ce faire, on applique une impulsion de 90° qui oriente le vecteur magnétisation selon l'axe Oy' (fig. 14a). A l'instant où cesse cette impulsion, on applique une deuxième impulsion de durée τ et déphasée de 90° par rapport à la première, c'est-à-dire alignée avec le vecteur magnétisation (fig. 14b).



a Figure 14 b

H_1 et M étant colinéaires, aucun couple n'est exercé sur M. Donc, le vecteur M reste le long de l'axe Oy' et décroît avec la constante de temps $T_{1\rho}$.

Cette décroissance est décrite par la relation

$$M(\tau) = M_o \, e^{-\frac{\tau}{T_{1\rho}}}$$

L'amplitude du signal de précession libre observé après la deuxième impulsion est proportionnelle à $M(\tau)$.

En répétant la séquence avec des valeurs de τ différentes, on obtient la courbe (fig. 15) caractérisée par le temps $T_{1\rho}$.

4 - Mesure du second moment par écho solide

Soit une courbe de résonance représentée par une fonction de forme $f(\omega)$ normalisée ayant un maximum à une fréquence ω_o. On appelle moment d'ordre n, par rapport au point ω_o, la quantité M_n :

$$M_n = \int (\omega - \omega_o)^n \, f(\omega) \, d\omega$$

Comme $f(\omega)$ est symétrique par rapport à la valeur ω_o, les moments d'ordre impair sont nuls. La connaissance des divers moments fournit des renseignements sur la forme de la courbe, et, en particulier, sur la vitesse avec laquelle cette courbe tend vers zéro de part et d'autre de ω_o.

Lorsque la courbe de résonance est une gaussienne, on peut écrire :

$$f(\omega) = \frac{1}{\Delta \sqrt{2\,\pi}} \exp\left[- \frac{(\omega - \omega_o)^2}{2\,\Delta^2} \right]$$

Les divers moments pairs sont alors :

$$M_2 = \Delta^2$$

$$M_{2n} = 1 \times 3 \times 5 \times \ldots (2n - 1)\, \Delta^{2n}$$

La demi-largeur à mi-hauteur δ est égale à

$$\delta = \Delta \sqrt{2 \log 2} = 1{,}18\, \Delta$$

Une autre forme de courbe de résonance est la forme de LORENTZ

$$f(\omega) = \frac{\delta}{\pi} \frac{1}{\delta^2 + (\omega - \omega_o)^2}$$

On ne peut pas définir pour cette courbe de second moment, ni de moment d'ordre supérieur, car les intégrales divergent.

Certaines courbes expérimentales, ayant une forme de LORENTZ au voisinage de la résonance, mais décroissant vers zéro dans les ailes plus rapidement que la lorentzienne, présentent des valeurs finies des second et quatrième moments.

La mesure du second moment peut être faite par des méthodes impulsionnelles.

En effet, le signal de précession libre suivant une impulsion de 90°, peut être développé en un polynôme de fonctions croissantes du temps

$$V(t) = 1 - \frac{t^2}{2!} M_2(\omega) + \frac{t^4}{4!} M_4(\omega) + \ldots$$

V(t) étant l'amplitude au temps t du signal de précession libre normalisé : si l'on fait tendre t vers zéro,

$$V(t) \# 1 - \frac{t^2}{2!} M_2(\omega) \qquad \text{(fig. 16)}$$

Portons $V(t) = f(t^2)$. On obtient, au voisinage de l'origine, une droite de pente égale à $-\frac{M_2}{2}$.

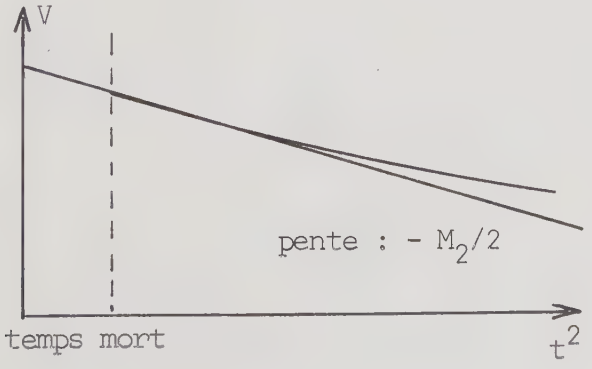


Figure 16

Malheureusement, cette méthode est très imprécise. En effet, comme nous le verrons par la suite, il y a un temps mort (t_m) après la fin de l'impulsion, pendant lequel toute observation est impossible. Or, les points nécessitant la plus grande précision sont ceux de la partie initiale du signal de précession libre. Il est donc difficile de faire des mesures précises par cette méthode.

Pour éliminer cet inconvénient, POWLES et STRANGE ont proposé une méthode dite d'écho solide : on applique une impulsion de 90°, puis, juste après la fin du temps mort, à un temps τ, une deuxième impulsion de 90° déphasée de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à la première. Il apparait au temps 2τ, un écho dont la forme est donnée par (fig. 17)

$$V(\tau + \tau') = 1 - \frac{(\tau - \tau')^2}{2!} M_2(\omega) + \frac{(\tau - \tau')^4}{4!} M_4(\omega) - \frac{6\tau^2 \tau'}{4!} M_4$$

Cette méthode permet d'observer le maximum du signal et par conséquent d'avoir une meilleure détermination du début de la courbe. Cependant, elle reste pour le moment moins précise que les méthodes large bande.

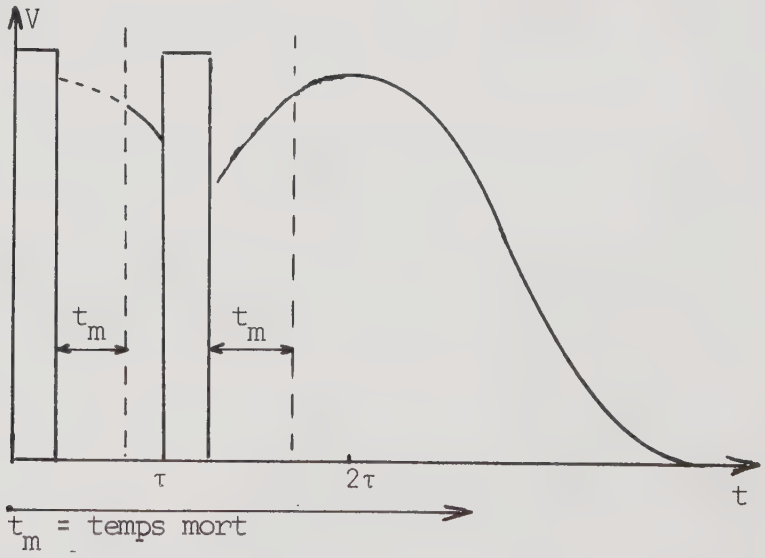


Figure 17

C - MECANISME DE LA RELAXATION

1 - Introduction

La relaxation de la magnétisation nucléaire est la réponse du système de spins à une variation rapide du champ H_o ou du champ de radiofréquence H_1. Elle est liée à l'établissement de l'équilibre thermique entre le système de spins et le milieu, c'est-à-dire à l'échange d'énergie spin-réseau ou spin-spin. L'échange d'énergie est proportionnel aux probabilités de transition des états nucléaires. Comme la probabilité de transition spontanée est négligeable, les transitions sont essentiellement provoquées par les fluctuations des champs magnétiques locaux ; c'est la composante de fréquence $\nu_o = \frac{\gamma H_o}{2\pi}$ de la décomposition des fluctuations du champ en série de FOURIER qui provoque ces transitions. La probabilité de transition est donc proportionnelle à l'amplitude du champ local et à la densité spectrale de la fluctuation du champ dans la bande de fréquence ν. Les fluctuations de champ local sont dues aux différents mouvements d'agitation thermique. La densité spectrale du champ local est également la densité spectrale des fluctuations des divers mouvements.

2 - Le champ local dans les solides cristallins

A basse température, en absence de tout mouvement moléculaire, chaque noyau occupe un site unique de la maille. Le champ local créé par les voisins j en un point donné i du solide, est dû aux interactions entre les dipôles magnétiques. Il est de la forme :

$$h_i = \sum_{j=1}^{N} \frac{\mu}{r_{ij}^3} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)$$

μ : magnéton nucléaire des noyaux j,
r_{ij} : distance du noyau j au point i,
θ_{ij} : angle du moment μ avec le rayon vecteur r_{ij}.

Le champ réel au niveau d'un noyau étant la résultante du champ appliqué et du champ local

$$H_{réel} = H_o \text{ appliqué} + h \text{ local}$$

Le champ local variant d'un point à l'autre de l'échantillon, on observe une large distribution des fréquences de résonance.

Dans les solides moléculaires, les champs locaux varient de quelques Gauss à quelques dizaines de Gauss, ce qui correspond à une distribution de plusieurs kilohertz de la fréquence de résonance.

En l'absence de mouvement, l'opérateur hamiltonien du système peut être décomposé en somme de deux termes :

$$H = H_{zeeman} + H_{dipôlaire}$$

$$H_d = \gamma^2 \hbar^2 \sum_{j<k} r_{jk}^{-3} \left[\vec{I}_j \vec{I}_k - 3 \frac{(\vec{I}_j . \vec{r}_{jk}) (\vec{I}_k . \vec{r}_{jk})}{r_{jk}^2} \right]$$

La résolution de l'équation aux états stationnaires est impossible à cause du grand nombre de noyaux d'un échantillon polycristallin. Cependant, la distribution des fréquences autour de la fréquence centrale $\nu_o = \frac{\gamma H_o}{2\pi}$, c'est-à-dire la forme de raie, peut être décrite par les moments de la raie. En particulier, le second moment de la raie d'un échantillon polycristallin défini par :

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} h^2 \, g(h) \, dh$$

est égal à :

$$S = \frac{6}{5} I (I + 1) \gamma^2 \hbar^2 N^{-1} \sum_{j<k} r_{jk}^{-6}$$

si l'échantillon ne possède qu'un seul type de spin ;
g(h) est la fonction de forme de la raie normalisée ;
h est la variation du champ autour de H_o : $h = H - H_o$;
N est le nombre de noyaux du système.

Le second moment est calculable si la structure cristalline est connue. Si le second moment expérimental est égal au moment calculé, on dit que le réseau est "rigide", c'est-à-dire que s'il existe des mouvements de réorientation ou de diffusion au sein du cristal, ceux-ci sont de faible fréquence, et ne peuvent être décelés que par une étude de la relaxation.

Si les mouvements sont rapides, le second moment expérimental est inférieur au second moment du réseau rigide ; le mouvement entraîne en effet un rétrécissement de la raie.

3 - Mouvements dans les solides

Les différents mouvements sont : les vibrations de réseau, les vibrations intramoléculaires, les rotations ou réorientation des molécules ou de partie de molécules, les translations.

Ce sont les mouvements de rotation ou réorientation et de translation qui sont les principales causes de relaxation.

Dans la plupart des solides, les mouvements sont empêchés par des barrières de potentiel élevées qui traduisent la cohésion moléculaire du cristal ; ces barrières sont de l'ordre de quelques kilocalories à 25 kilocalories. Les mouvements sont donc de faible amplitude : les rotations sont réduites à des oscillations rotationnelles dans un puits de potentiel ; les rotations de plus grande amplitude sont des réorientations par saut rapide d'un puits de potentiel à un autre. Ce modèle de mouvement est dû à FRENKEL ; il peut rendre compte également des mouvements de translation.

Dans les cristaux plastiques, au voisinage de la fusion, ce modèle n'est plus applicable ; les fréquences et les amplitudes des mouvements deviennent très grandes.

Dans tous les cas, le mouvement peut être décrit de façon statistique par une fonction de corrélation. Par exemple, la fonction de corrélation d'orientation définie par :

$$F(\tau) = p(\theta_1, t) \cdot p(\theta_2, t + \tau)$$

exprime la probabilité de trouver l'orientation θ_2 au temps $t + \tau$, lorsque la probabilité de trouver l'angle θ_1 au temps t est $p(\theta_1, t)$.

La densité spectrale du mouvement est la transformée de FOURIER de la fonction de corrélation :

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\tau) \exp i\,\omega\,\tau\, d\,\tau$$

L'interprétation des temps de relaxation nucléaire permet de déterminer des valeurs de $J(\omega)$ pour quelques valeurs de ω. Les résultats sont généralement

compatibles avec une forme exponentielle de la fonction de corrélation :

$$F(\tau) = e^{-\frac{\tau}{\tau_c}}$$

J (ω) est alors la fonction de LORENTZ :

$$J(\omega) = \frac{2\,\tau_c}{1 + \omega^2\,\tau_c^2}$$

τ_c est le temps de corrélation du mouvement ; on lui associe une fréquence de corrélation :

$$\nu_c = \frac{1}{2\,\pi\,\tau_c}$$

Selon la nature du mouvement et la température, ν_c a une valeur comprise entre quelques hertz et quelques gigahertz. La variation en fonction de la température obéit souvent à une loi d'ARRHENIUS :

$$\nu_c = \nu_{c,0} \exp\left\{-\frac{E_a}{kT}\right\}$$

Comme nous l'avons dit,"l'énergie d'activation" est de l'ordre de quelques kilocalories.

4 - Expression de l'hamiltonien dipôlaire en présence de mouvement

L'hamiltonien dipôlaire de deux noyaux est

$$H_d = \frac{\gamma^2\,\hbar^2}{r^3}\left[\vec{I}_1.\vec{I}_2 - 3\,(\vec{I}_1.\vec{p})\,(\vec{I}_2.\vec{p})\right]$$

$\vec{p}$ est le vecteur unitaire porté par $\vec{r}$.

Son développement fait apparaître trois termes produits d'un état de spin par les fonctions d'espaces suivantes :

$$\psi_0 = r_{1,2}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{1,2})$$

$$\psi_1 = r_{1,2}^{-3} \sin \theta_{1,2} \cos \theta_{1,2} e^{-i \varphi_{1,2}}$$

$$\psi_2 = r_{1,2}^{-3} \sin^2 \theta_{1,2} e^{-2i \varphi_{1,2}}$$

r, θ, φ sont les coordonnées cylindriques du noyau 2, le noyau 1 étant pris pour origine. Ces fonctions d'espace sont des fonctions du temps dont la variation est décrite par la fonction de corrélation du mouvement.

Les fonctions de corrélation sont de la forme :

$$F_q(\tau) = \overline{\psi_q(t) \cdot \psi_q(t + \tau)} = \overline{|\psi_q|^2} \cdot \theta_c$$

θ_c étant la fonction de corrélation d'un mouvement donné.

Par exemple, dans le cas d'une réorientation isotrope, les valeurs quadratiques moyennes de ψ_q sont :

$$\overline{|\psi_1|^2} = \frac{4}{5} r^{-6}$$

$$\overline{|\psi_2|^2} = \frac{2}{15} r^{-6}$$

$$\overline{|\psi_3|^3} = \frac{8}{15} r^{-6}$$

Si $\theta_c = e^{-\tau/\tau_c}$, les transformées de FOURIER sont de la forme :

$$T_q(\omega) = \overline{|\psi_q|^2} \frac{2 \tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}$$

Les probabilités de transition sont liées aux opérateurs de spin ; les fréquences possibles sont ω_o, $2 \omega_o$ et ω_1 (dans le référentiel tournant) ; comme la probabilité de transition W est liée au temps de relaxation par $W = \frac{1}{2T_1}$, le calcul complet des temps de relaxation de réorientation conduit à

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^4 \hbar^2 \frac{3I (I + 1)}{2} \left[J_o(o) + J_1(\omega_o) + J_2(2 \omega_o)\right]$$

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^4 \hbar^2 \frac{3I (I + 1)}{2} \left(J_1(\omega_o) + J_2(2 \omega_o)\right)$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \gamma^4 \hbar^2 \frac{3I\,(I+1)}{2}\left[\frac{1}{4} J_o(2\,\omega_1) + \frac{5}{2} J_1(\omega_o) + \frac{1}{4} J_2(2\,\omega_o)\right]$$

Soit encore :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{K}{2}\left(3\,\tau_c + \frac{5\,\tau_c}{1+\omega_o^2\,\tau_c^2} + \frac{2\,\tau_c}{1+4\,\omega^2\,\tau_c^2}\right)$$

$$\frac{1}{T_1} = K\left(\frac{\tau_c}{1+\omega_o^2\,\tau_c^2} + \frac{4\,\tau_c}{1+4\,\omega_o^2\,\tau_c^2}\right)$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{K}{2}\left(\frac{3\,\tau_c}{1+4\,\omega_1^2\,\tau_c^2} + \frac{5\,\tau_c}{1+\omega_o^2\,\tau_c^2} + \frac{2\,\tau_c}{1+4\,\omega_o^2\,\tau_c^2}\right)$$

avec $$K = \frac{2}{5}\gamma^4 \hbar^2 \frac{I\,(I+1)}{r^6}$$

Ces équations sont rigoureuses dans le cas de la relaxation par réorientation moléculaire. On admet qu'elles rendent assez bien compte des phénomènes en remplaçant K par $S_{modulé}$, différence entre second moment du réseau rigide et second moment après établissement du mouvement.

Dans un modèle classique, on retrouve qualitativement les termes $J(\omega_o)$, $J(\omega_1)$ et $J(o)$. En effet, le champ local peut être décomposé en trois composantes suivant les axes Ox, Oy, Oz.

Ce champ a un effet sur la relaxation ; il crée un couple tendant à ramener la magnétisation nucléaire $\vec{M}$ vers sa position initiale le long de Oz. Donc, le produit vectoriel $\vec{M} \times \vec{h}$ doit être différent de zéro.

Ce produit s'écrit, dans le référentiel tournant :

$$\begin{aligned}(h \times M) = {} & i\,(hy'\,mz - hz\,My') \\ & + j\,(hz\,Mx' - hx'\,Mz) \\ & + k\,(hx'\,My' - hy'\,Mx')\end{aligned}$$

Donc, les composantes hx' et hy' affectent les temps de relaxation T_1 et T_2, alors que hz n'affecte que la relaxation transverse, régie par T_2.

5 - Intérêt des différentes mesures de temps de relaxation

Les équations reliant les temps de relaxation aux fréquences des mouvements ont été établies à partir de plusieurs hypothèses :

On suppose que la fonction de corrélation est exponentielle. Les calculs ont été faits en considérant l'effet du mouvement sur un petit nombre de spins, c'est-à-dire sur la relaxation intramoléculaire. Or, ces mêmes équations sont utilisées dans l'étude de la relaxation intermoléculaire. Dans la molécule d'eau par exemple, la réorientation a lieu par sauts de 180°, et il n'y a aucune relaxation intramoléculaire. Néanmoins, on observe un minimum de la valeur de T_1, dû à la relaxation intermoléculaire.

L'intérêt de l'étude des temps de relaxation réside dans leur sensibilité aux mouvements dans un large domaine de fréquence. On peut donc étudier un mouvement sur un domaine de température très étendu, et, par conséquent, en déduire ses paramètres et comparer ces grandeurs d'une phase cristalline à une autre.

Rappelons que seule l'étude précise des moments de la raie d'absorption permet de déterminer la nature exacte des mouvements.

Afin de montrer la complémentarité de ces mesures, nous avons rassemblé les courbes de variation de T_1, T_2, $T_{1\rho}$ en fonction de la température (fig. 18), liées à un seul mouvement régi par une loi d'activation simple.

D'autre part, lorsque la température croît, la fréquence du mouvement s'élève suivant la loi :

$$\nu = \nu_o \exp - \frac{E_a}{RT}$$

A basse température, la fréquence du mouvement est faible, et la théorie démontre que T_2 reste constant, ($T_2 \simeq 10^{-6}$ s). A une température T_A, la fréquence du mouvement est de l'ordre de grandeur de la largeur de raie exprimée en fréquence, et T_2 croît de façon monotone.

L'équation de $T_{1\rho}$ s'écrit, dans ce domaine de basses températures, où $\omega_o \tau_c$ est grand ;

$$T_{1\rho}^{-1} = \frac{3}{2} K \frac{\tau_c}{1 + 4 \omega_1^2 \tau_c^2}$$

La courbe Log ($T_{1\rho}$) = f ($\frac{1}{T}$) est une droite, lorsque $\omega_1 \tau_c > 1$. Dans

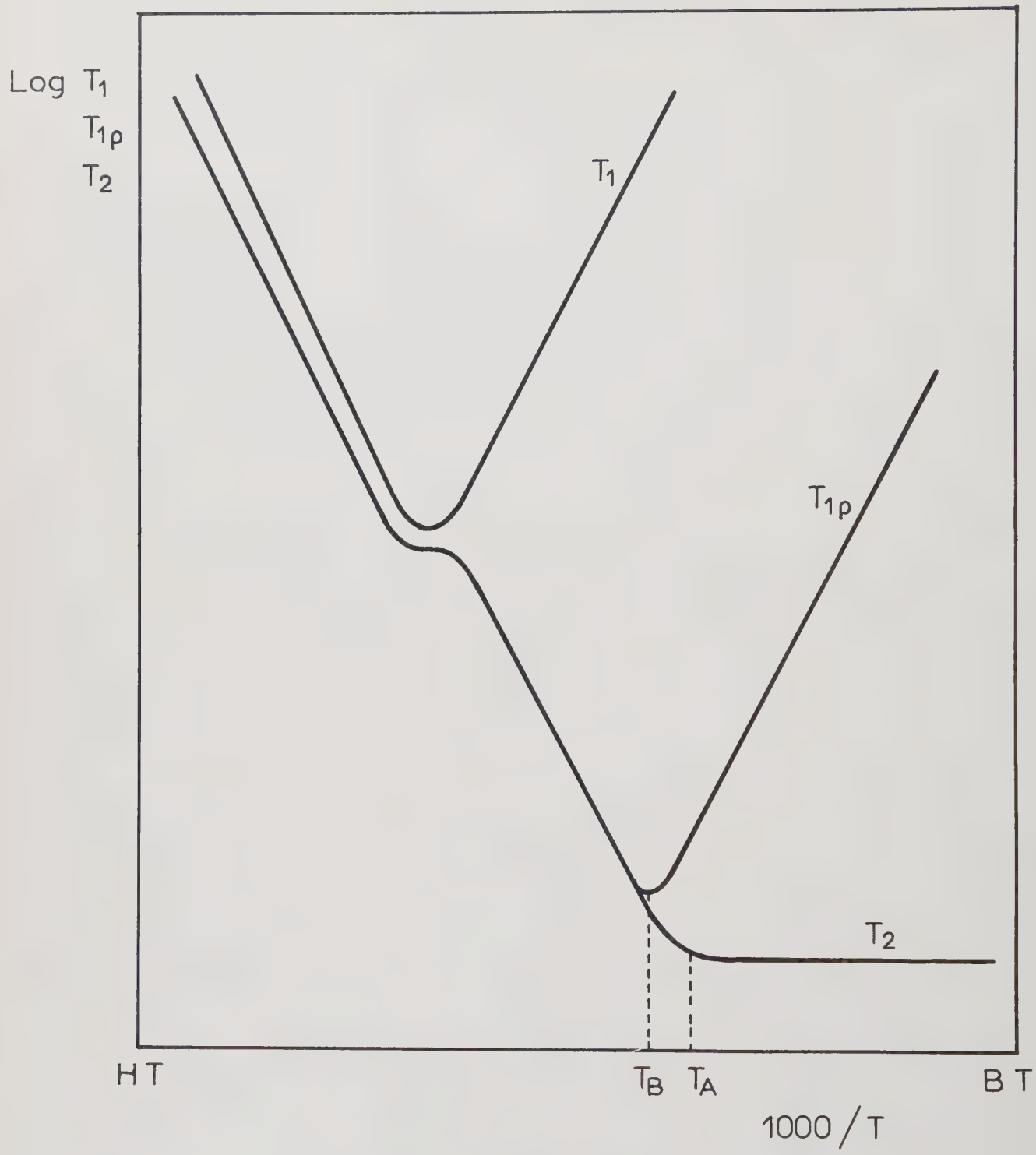


Figure 18

ce cas, à température égale, pour deux champs h_1 et h_2 différents, supérieurs à h_{local},

$$\frac{(T_{1\rho}^{-1})\ h_1}{(T_{1\rho}^{-1})\ h_2} = \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2$$

A la température T_B, lorsque la fréquence du mouvement est telle que $\omega_1\ \tau_c = 0{,}5$, l'équation de $T_{1\rho}$ prévoit un minimum :

$$T_{1\rho\ minimum} = 2{,}67 \cdot \frac{\omega_1}{K}$$

La valeur minimale de $T_{1\rho}$ est proportionnelle à l'amplitude du champ H_1 appliqué.

Aux températures supérieures à celle du minimum, $T_{1\rho}$ croît. Les équations de T_1 et $T_{1\rho}$ deviennent identiques et T_1 et $T_{1\rho}$ sont théoriquement égaux.

La variation de T_1 est assez semblable à celle de $T_{1\rho}$ puisque les équations ont une forme analytique voisine. Cependant, le minimum de T_1 a lieu pour $\omega_o\ \tau_c = 0{,}62$ et donc à une température $T_C > T_B$.

La valeur de T_1 au minimum est proportionnelle à la valeur de H_o :

$$T_{1\ minimum} = \frac{\omega_o}{1{,}426\ K}$$

Remarquons le rapport des valeurs des minimums

$$\frac{T_{1\ minimum}}{T_{1\rho minimum}} = \frac{\omega_o}{3{,}81\ \omega_1} = 0{,}262\ \frac{\omega_o}{\omega_1}$$

Lorsque la fréquence du mouvement est telle que les temps de relaxation sont beaucoup plus grands que leur valeur minimale, on peut simplifier les fonctions $T_1\ \ T_{1\rho} = f\ (\tau_c)$.

En effet, pour les parties de la courbe correspondant aux températures beaucoup plus basses que celle du minimum, $\omega_o\ \tau_c$ et $\omega_1\ \tau_c$ sont beaucoup plus grands que 1. On peut écrire :

$$T_{1\rho} \# \frac{3}{8}\ K\ \frac{1}{\omega_1^{\ 2}\ \tau_c}$$

$$T_1 \# K \frac{1}{\omega_o^2 \tau_c}$$

Les courbes classiques Log $T_1 = f(\frac{1}{T})$ sont donc des droites dont la pente est $- E_a$.

Au contraire, dans l'approximation des hautes températures

$\omega_1 \tau_c << \omega_o \tau_c << 1$

$$T_1 = T_{1\rho} \# \frac{3 K}{2} \tau_c$$

La simple détermination de la pente des droites expérimentales permet encore une fois d'obtenir l'énergie d'activation du mouvement.

On peut donc obtenir les mêmes renseignements avec T_1 qu'avec $T_{1\rho}$, à condition de pouvoir suivre l'évolution de T_1 sur un grand domaine éloigné du minimum. Mais, T_1 tend vers une valeur limite due à d'autres processus et, en particulier, à l'effet d'impuretés paramagnétiques.

Donc, $T_{1\rho}$ est sensible aux mouvements de basse fréquence et c'est une méthode de choix pour l'étude des mouvements qui précèdent la fusion et ne sont pas décelés par les études de largeur de raie. C'est le cas, par exemple, des phénomènes de diffusion.

- Deuxième partie -

DESCRIPTION DU SPECTROMETRE UTILISE

CONSTRUCTION ET MISE AU POINT

A - PRINCIPE GENERAL DU SPECTROMETRE

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la mesure des temps de relaxation se fait à partir de l'observation du signal de précession libre des spins de l'échantillon placé dans un champ magnétique, et soumis à une impulsion ou à une séquence d'impulsions de radiofréquence convenable.

Le principe général du spectromètre est donc le suivant : un émetteur envoie des impulsions de radiofréquence de haute puissance sur une bobine d'émission, appliquant ainsi un champ électromagnétique à l'échantillon. Celui-ci est placé dans une cellule de mesure et soumis au champ d'un électroaimant. Une bobine de réception détecte le signal de précession libre. Ce signal est ensuite amplifié dans le récepteur et observé sur l'écran d'un oscilloscope.

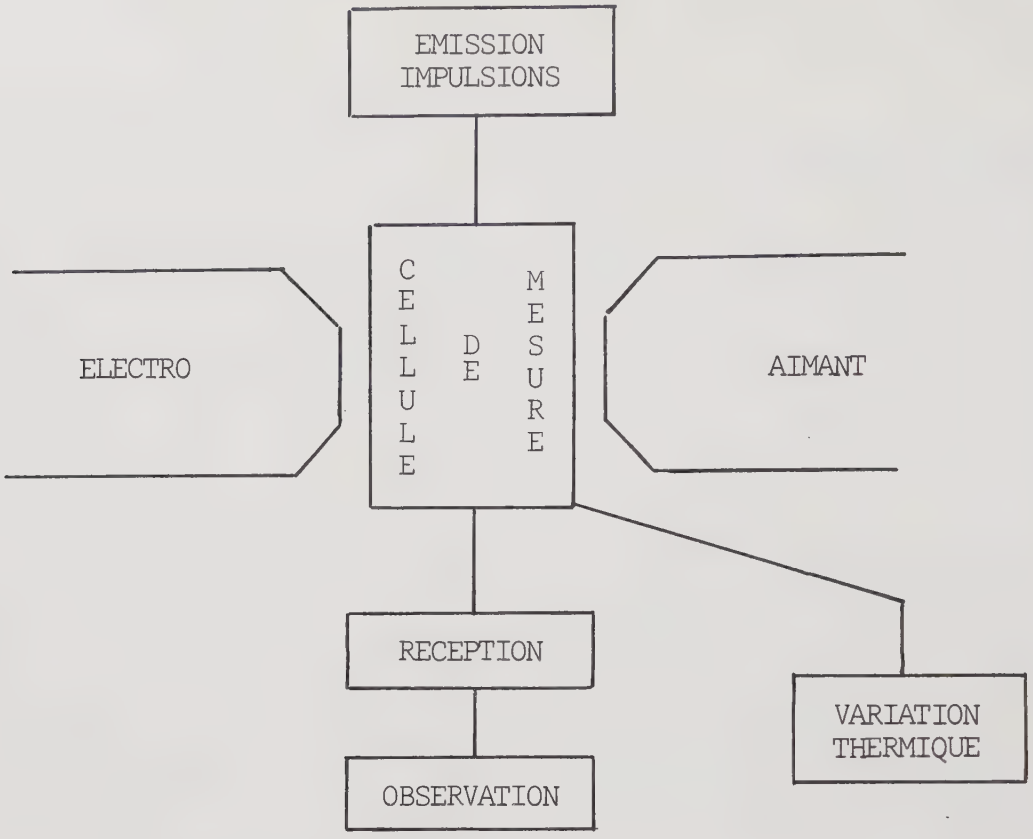
La cellule de mesure est construite de telle sorte qu'il est possible de faire varier la température de l'échantillon à l'aide d'un dispositif de variation thermique.

Nous présenterons successivement les différentes parties de l'appareil :

- émission des impulsions
- cellule de mesure
- réception et détection des signaux
- variation thermique
- électroaimant

Ce spectromètre étant particulièrement destiné à l'étude des solides, nous étudierons auparavant les particularités présentées par ce type d'appareillage.

SCHEMA SYNOPTIQUE DU SPECTROMETRE



PARTICULARITES DE L'APPAREILLAGE DESTINE A L'ETUDE DES SOLIDES

Les impulsions utilisées dans la mesure des temps de relaxation étant principalement des impulsions de $\frac{\pi}{2}$, leur durée est égale à :

$$t = \frac{\pi}{2 \gamma H_1}$$

Les deux paramètres ajustables sont la durée de l'impulsion et l'amplitude du champ H_1.

Cependant, la longueur de l'impulsion est limitée. En effet, celle-ci doit être suffisamment courte pour que l'aimantation M ne décroisse pas par relaxation pendant sa durée, c'est-à-dire qu'elle doit être beaucoup plus courte que T_2^*.

Dans l'étude des liquides, où les temps de relaxation T_2 sont longs, on peut utiliser des impulsions relativement longues et un champ H_1 faible. Par contre, dans les solides, où les champs locaux couplent fortement les spins entre eux, le temps de relaxation transverse est court :

$$T_2 \sim \frac{1}{\gamma \delta H}$$

δH est la largeur de raie exprimée en Gauss, de l'ordre de grandeur du champ local.

Par exemple, pour une raie de largeur $\delta H = 1$ G, $T_2 = 40$ µs

$\delta H = 40$G, $T_2 = 1$ µs

Donc, la durée de l'impulsion doit être de l'ordre de la microseconde. Une impulsion de $\frac{\pi}{2}$ en 1 microseconde correspond à un champ tournant H_1 de 60 G, c'est-à-dire à un champ alternatif de 120 Gauss.

Ce champ est produit dans une bobine dont la self induction est de l'ordre de 1 µH. Cela nécessite une intensité de 20 ampères. Si la radiofréquence est 30 MHz,cela correspond à une différence de potentiel de

$$V = L \omega I = 3600 \text{ volts}$$

L'émetteur doit donc délivrer des impulsions de plusieurs milliers de volts d'amplitude, et de temps de montée nettement inférieur à la microseconde. Ceci constitue une première difficulté.

Il en découle immédiatement une seconde : le récepteur est conçu pour détecter des signaux dont l'amplitude varie de quelques µV à quelques mV. Or, le fort champ H_1 induit dans la bobine de réception une force électromotrice de plusieurs dizaines de volts d'amplitude qui surcharge considérablement le préamplificateur pendant la durée de l'impulsion.

Entre la fin de l'impulsion et l'instant où le récepteur retrouve un fonctionnement normal, on observe un temps mort, appelé temps de recouvrement. Or, la mesure porte sur le maximum du signal de précession libre suivant immédiatement la fin de l'impulsion. Si le temps de recouvrement n'est pas négligeable devant la largeur du signal, le maximum n'est pas observable et on ne peut pas faire de mesure correcte.

B - ETUDE DETAILLEE DU SPECTROMETRE

I - Emission des impulsions de radiofréquence

1 - Principe

Cette partie du spectromètre fournit les impulsions de radiofréquence destinées à irradier l'échantillon, pour observer sa relaxation.

Nous avons vu précédemment que les impulsions doivent avoir les caractéristiques suivantes :

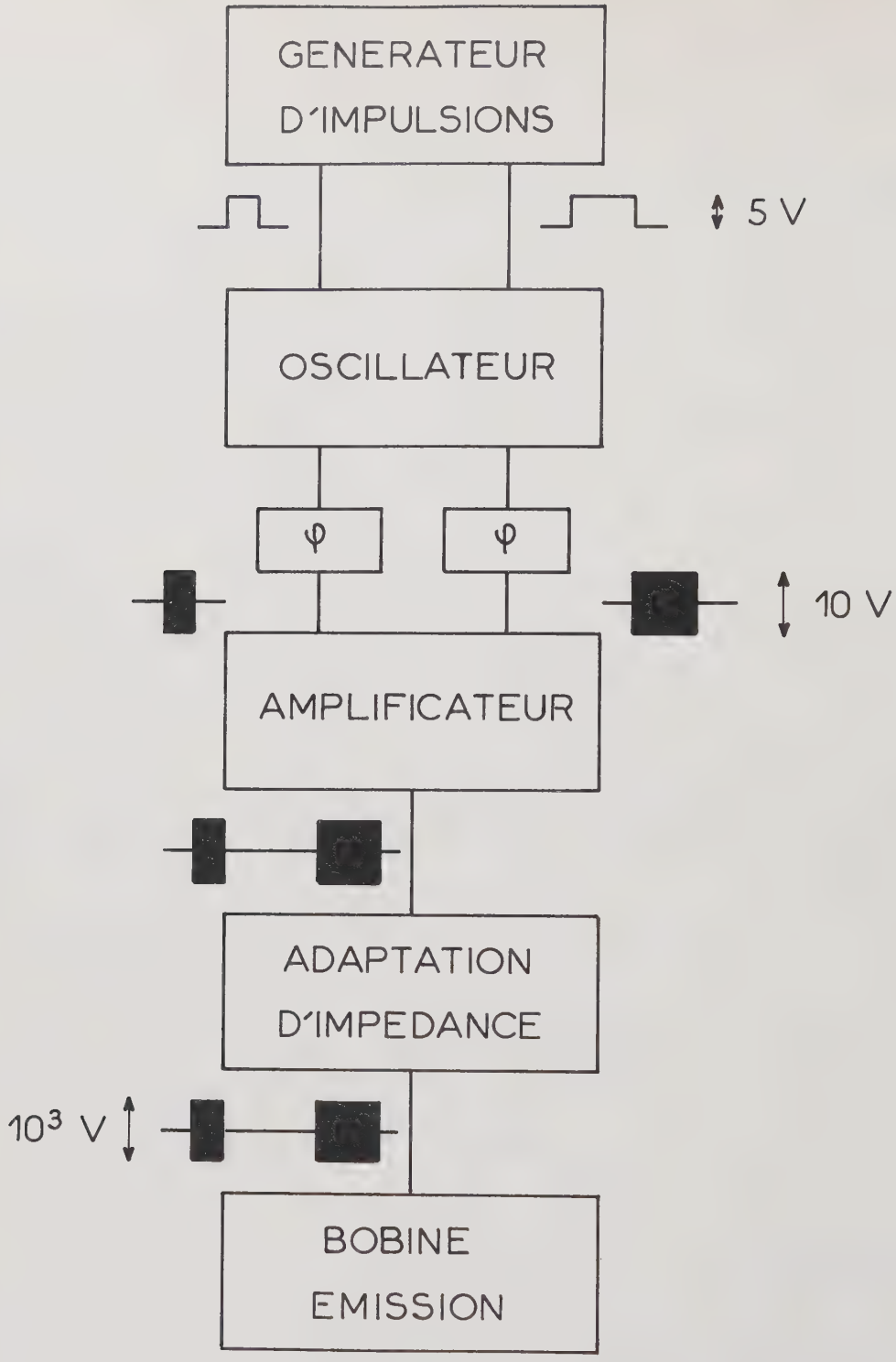

GENERATEUR
D'IMPULSIONS
5 V
OSCILLATEUR
φ
φ
10 V
AMPLIFICATEUR
ADAPTATION
D'IMPEDANCE
10³ V
BOBINE
EMISSION

Figure 19

- une amplitude de plusieurs milliers de volts
- une durée ajustable entre 0,5 microseconde et 2 secondes

- leur phase doit être réglable

Le principe général est le suivant :

un générateur délivre des séquences de deux signaux rectangulaires de niveau logique TTL, et de durée variable.

Un oscillateur à quartz émet continuellement une onde de radiofréquence de 30 MHz.Après passage dans un déphaseur, cette onde traverse une porte électronique commandée par le générateur. Cette porte ne laisse passer la radiofréquence que lorsque les signaux émis par le générateur sont au niveau haut. On obtient donc des impulsions de radiofréquence dont les enveloppes sont les signaux du générateur.

Ces impulsions sont amplifiées de façon à leur donner la puissance désirée.

Les impulsions intenses ainsi obtenues sont envoyées, par l'intermédiaire d'un circuit adaptateur, sur les bobines d'émission. Nous allons étudier chaque partie de l'émission suivant le plan suivant :

- générateur d'impulsions
- oscillateur
- amplificateur
- adaptateur d'impédance et accord

2 - Générateur d'impulsions (fig. 19)

2.1. Principe

Les méthodes de mesure des temps de relaxation font appel à des séquences de deux impulsions dont on peut faire varier indépendamment la durée, l'écart et la phase.

Le générateur délivre des séquences de deux impulsions de durée t_1 et t_2, séparées d'un retard τ.

t_1, τ et t_2 sont réglables indépendamment de 0,2 µs à 20 secondes avec deux chiffres significatifs. La séquence peut être déclenchée manuellement ou automatiquement, avec une période de répétition réglable de 100 µs à 4 secondes.

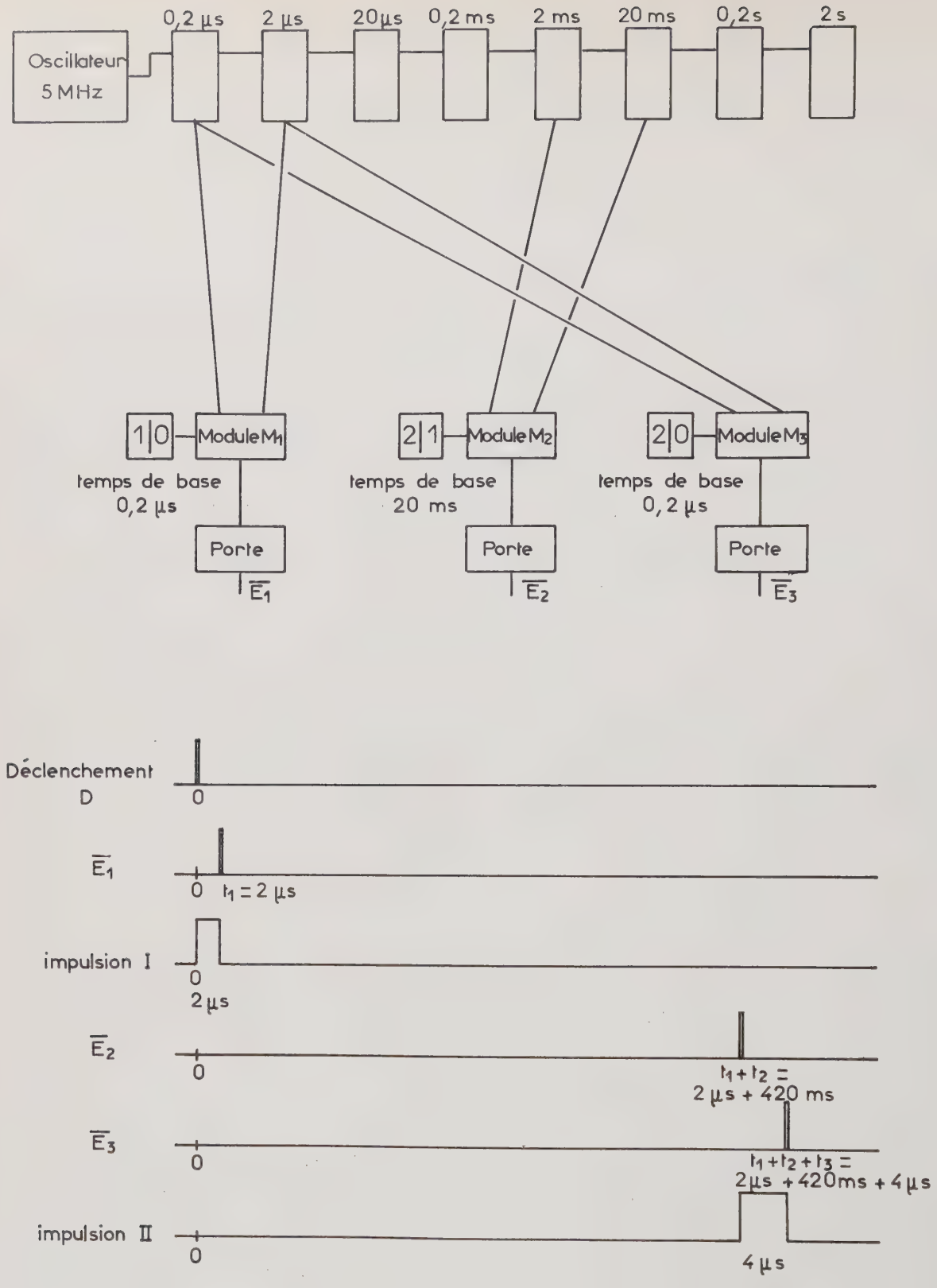

Oscillateur
5 MHz
0,2 µs
2 µs
20µs
0,2 ms
2 ms
20 ms
0,2s
2 s
1|0
Module M1
temps de base
0,2 µs
Porte
$\overline{E_1}$
2|1
Module M2
temps de base
20 ms
Porte
$\overline{E_2}$
2|0
Module M3
temps de base
0,2 µs
Porte
$\overline{E_3}$
Déclenchement
D
0
$\overline{E_1}$
0
$t_1 = 2\ \mu s$
impulsion I
0
2 µs
$\overline{E_2}$
0
$t_1 + t_2 =$
2 µs + 420 ms
$\overline{E_3}$
0
$t_1 + t_2 + t_3 =$
2µs + 420ms + 4µs
impulsion II
0
4 µs

Figure 20

Les temps t_1, τ, t_2 sont affichés en deux temps : d'abord, on sélectionne à l'aide d'un contacteur tournant, un temps de base parmi les six prévus sur le générateur : 0,2 µs ; 2 µs ; 20 µs ; 200 µs ; 2 ms ; 20 ms ; 200 ms. Puis, à l'aide d'une roue codeuse à deux chiffres, on multiplie ce temps de base par un nombre compris entre 01 et 99. On couvre donc une gamme totale de 0,2 µs → 20 secondes. La fréquence de répétition est sélectionnée par un contacteur tournant. Le générateur est équipé de 12 périodes de répétition :

4 s	2 s	1 s	0,4 s	0,2 s	0,1 s
40 ms	20 ms	10 ms	5 ms	1 ms	100 µs

Pour les temps supérieurs à 4 s, on utilise le déclenchement manuel.

2.2. Réalisation pratique du générateur d'impulsions (fig. 20).

Les durées t_1, t_2 et τ des impulsions I et II et du retard sont déterminées de la même façon par trois modules identiques : M_1, M_2, M_3. Chacun de ces modules comprend trois parties : affichage, dispositif à coïncidence, dispositif de comptage.

Deux compteurs dont le temps de base est préalablement sélectionné comptent en binaire de 0 à 99. Les impulsions des compteurs sont envoyées sur un dispositif à coïncidence relié d'autre part à la roue codeuse à deux chiffres. Lorsque les compteurs ont délivré un nombre d'impulsions égal au nombre affiché, le dispositif à coïncidence fournit un signal que nous appellerons signal de coïncidence.

En appelant instant 0 le début de la séquence, ce signal intervient pour le premier module au bout du temps t_1 et indique la fin de l'impulsion I. Cet instant est alors compté comme instant 0 pour le module 2 ; le signal de coïncidence délivré par ce module intervient à l'instant $t_1 + \tau$ et indique la fin du retard, c'est-à-dire le début de l'impulsion II. De même, le module 3 délivre au bout d'un temps t_2, c'est-à-dire à l'instant $t_1 + \tau + t_2$, un signal indiquant la fin de l'impulsion II.

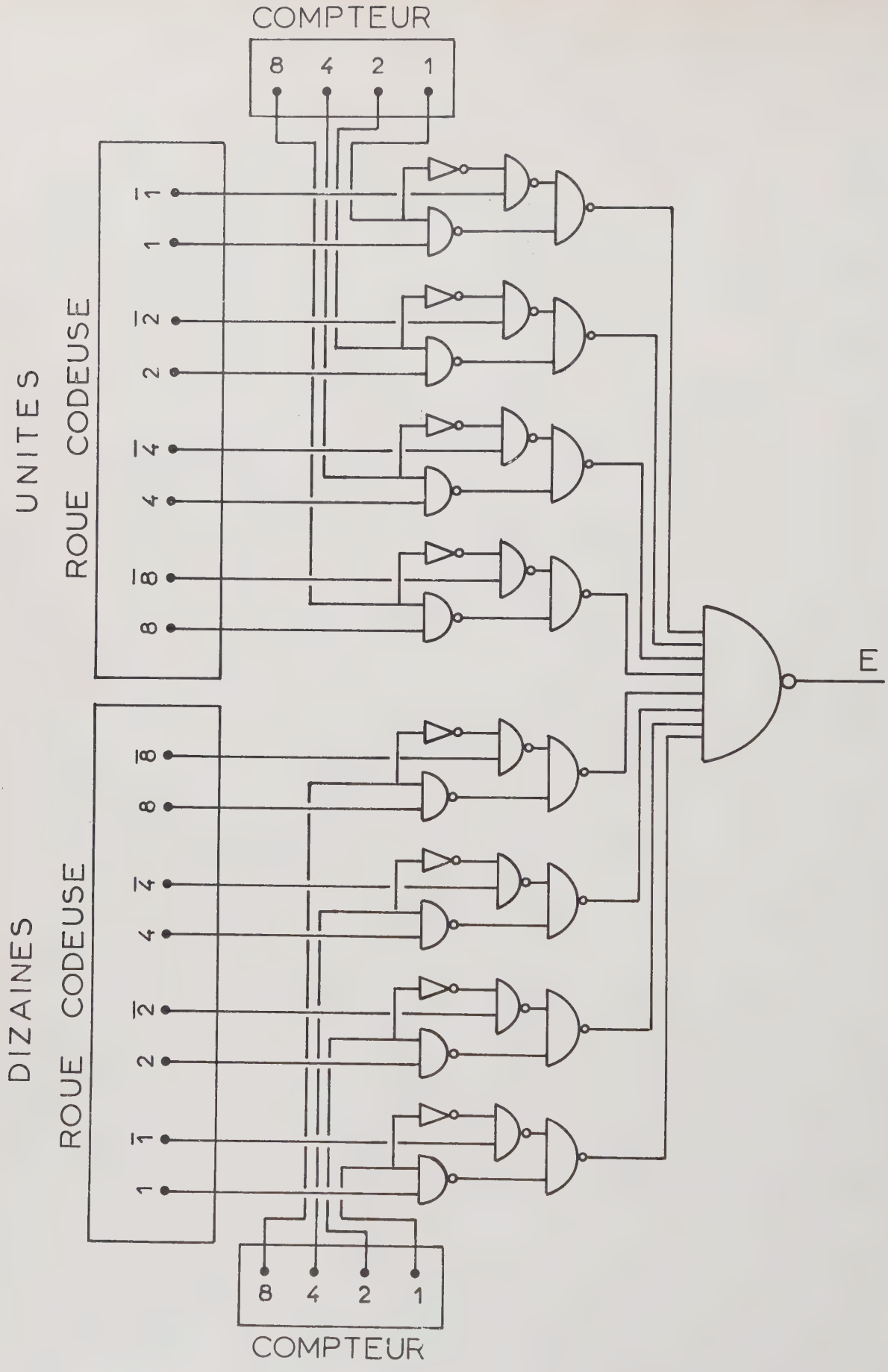

COMPTEUR
8 4 2 1
UNITES
ROUE CODEUSE
1̄ 1
2̄ 2
4̄ 4
8̄ 8
DIZAINES
ROUE CODEUSE
8̄ 8
4̄ 4
2̄ 2
1̄ 1
E
8 4 2 1
COMPTEUR

Figure 21

- Comptage

Lorsqu'on affiche un temps de base, on sélectionne pour chaque module, et de manière indépendante, deux compteurs consécutifs parmi les huit composant la chaîne de comptage.

Le premier de ces compteurs reçoit la tension d'un oscillateur à quartz de fréquence 5 MHz, et son temps de base est de 0,2 µs. Le second a donc un temps de base de 2 µs, le troisième de 20 µs et ainsi de suite jusqu'au huitième dont le temps de base est de 2 secondes.

Les compteurs utilisés sont des SN 7490 connectés en compteurs décimaux, la sortie D d'un compteur commandant l'entrée A du suivant.

Chaque compteur dispose de quatre sorties

	A	B	C	D	correspondant
à	1	2	2^2	2^3	impulsions de base

D'autre part, toutes les remises à zéro étant reliées, une seule impulsion remet l'ensemble de la chaîne à zéro.

- Affichage

L'affichage se fait par roues codeuses. Chaque roue dispose des sorties

	A'	B'	C'	D'
et	$\overline{A'}$	$\overline{B'}$	$\overline{C'}$	$\overline{D'}$

- Dispositif à coïncidence (fig. 21 et 23).

Appelons A une sortie de compteur et A' la sortie correspondante de la roue codeuse. Le dispositif à coïncidence compare les états des sorties, c'est-à-dire qu'il délivre le signal de coïncidence lorsque A = A'.

Il doit donc réaliser la fonction logique

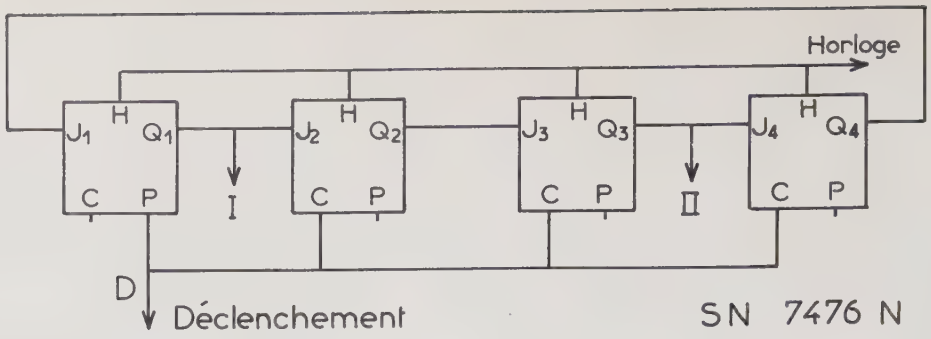
$$S_A = A \cdot A' + \overline{A}\ \overline{A'}$$

De même pour les sorties B, C, D,

$$S_B = B \cdot B' + \overline{B}\ \overline{B'}$$

$$S_C = C \cdot C' + \overline{C}\ \overline{C'}$$

$$S_D = D \cdot D' + \overline{D}\ \overline{D'}$$



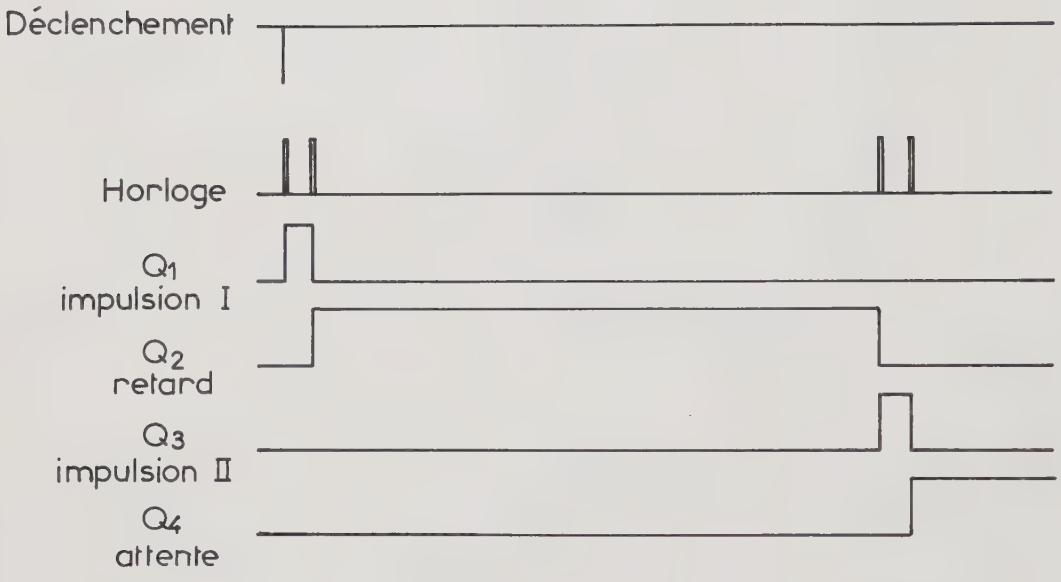
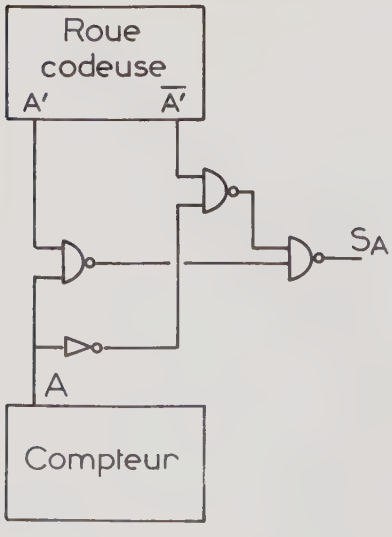


Figure 22 - Fonctionnement du compteur en anneau



A	A'	S_A
0	0	1
0	1	0
1	1	1
1	0	0

$$S_A = A \cdot A' + \overline{A} \cdot \overline{A'}$$

Figure 23 - Dispositif à coincidence pour une sortie A

Cela est réalisé par un circuit à portes NAND

Comme chaque module comprend deux compteurs et deux roues codeuses, on a en définitive quatre sorties S correspondant au chiffre des dizaines et quatre sorties S correspondant à celui des unités. Ces huit sorties commandent enfin une porte NAND à huit entrées, dont la sortie délivre le signal de coïncidence.

- Déroulement de la séquence (fig. 22)

La même chaîne de comptage étant utilisée pour les trois modules, le problème se pose de les ordonner. Pour cela, nous avons placé une porte à la sortie de chaque module, commandée par un compteur en anneau.

Ce compteur en anneau est composé de deux boîtiers SN 7776 et comprend donc quatre bascules JK. La sortie Q de chaque bascule étant reliée à l'entrée J de la suivante. Le compteur est prépositionné par les entrées Clear et Preset des bascules. Le niveau 0 sur Preset imposant le niveau 1 sur Q ; le niveau 0 sur Clear imposant le niveau 0 sur Q.

Lorsqu'on déclenche la séquence, le premier temps déterminé est le temps t_1, durée de l'impulsion I. Ce temps étant déterminé par le premier module, l'impulsion de déclenchement positionne également le compteur sur la position 1, en appliquant un niveau 0 à l'entrée Preset de la première bascule et aux entrées Clear des trois autres.

Les sorties Q_2 et Q_3 étant au niveau bas, bloquent les signaux des modules 2 et 3.

La sortie Q_1 reste au niveau 1 jusqu'à ce que les compteurs aient compté le temps t_1. Au temps T_1, le module M_1 délivre son impulsion de coïncidence qui a deux effets :

- le signal est envoyé sur l'horloge du compteur en anneau, faisant passer Q_1 au niveau 0 et Q_2 au niveau 1, bloquant ainsi les modules M_1 et M_2. Donc, la sortie Q_1 est restée au niveau 1 pendant le temps affiché t_1. L'impulsion I est ainsi obtenue.

- D'autre part, il remet les compteurs à zéro.

Seul le module M_2 n'est pas bloqué, et au bout du temps τ, il délivre l'impulsion de coïncidence. Le même processus se déroule ensuite, et la longueur de l'impulsion II est déterminée par le module 3. En fin de séquence, les compteurs sont remis à zéro et le compteur en anneau passe sur la position 4, position d'attente, attendant une nouvelle impulsion qui déclenche la séquence suivante.

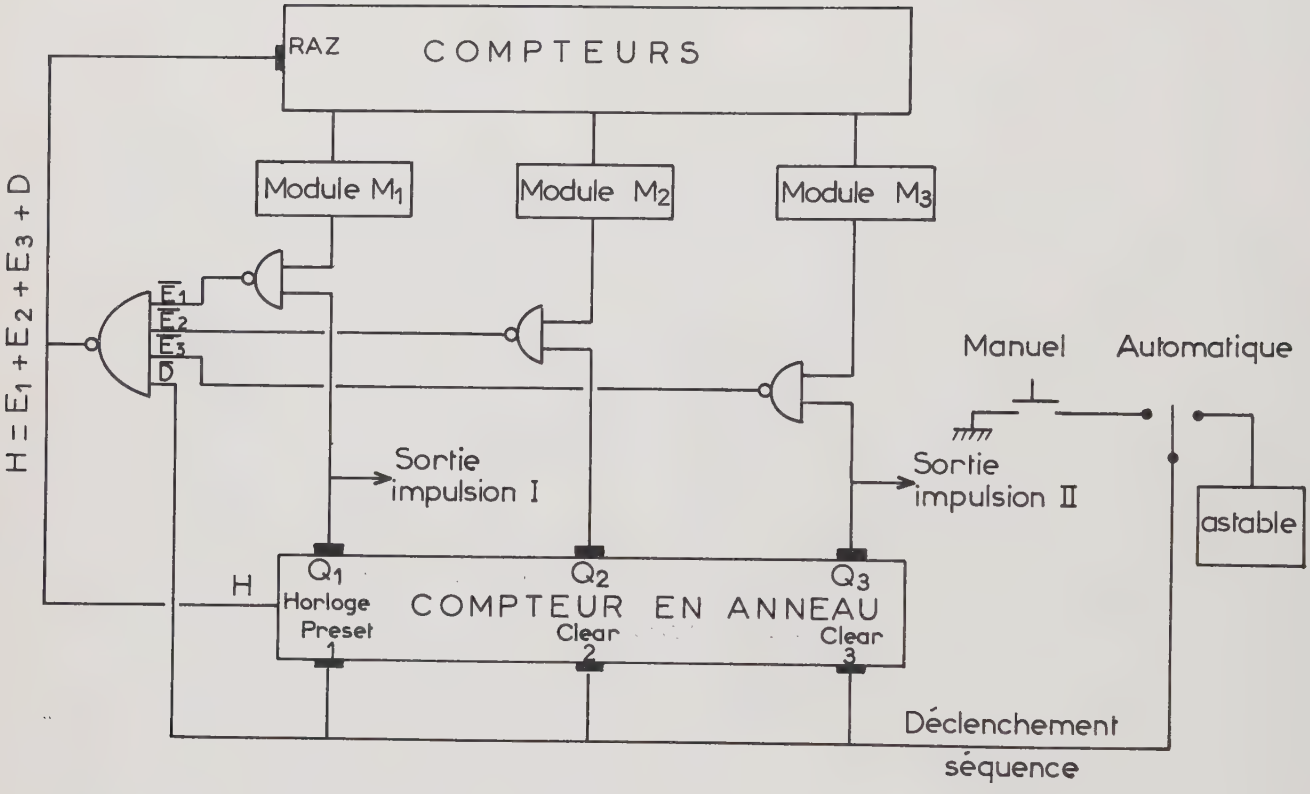

RAZ
COMPTEURS
Module M1
Module M2
Module M3
H = E1 + E2 + E3 + D
E1
E2
E3
D
Manuel
Automatique
Sortie impulsion I
Sortie impulsion II
astable
H
Q1
Q2
Q3
Horloge
Preset
1
COMPTEUR EN ANNEAU
Clear
2
Clear
3
Déclenchement séquence

Figure 24

- Déclenchement (fig. 24).

Le déclenchement peut s'opérer de deux façons différentes :

- ou bien, coup par coup, avec un bouton poussoir suivi d'un circuit monocoup, pour éviter tout rebondissement,
- ou bien automatiquement, par un multivibrateur astable de fréquence variable, permettant le déclenchement de la séquence toutes les quatre secondes, 2 s, 1 s, 0,4 s, 0,2 s, 0,1 s, 40 ms, 20 ms, 10 ms, 1 ms, 100 µs.

3 - Oscillateur

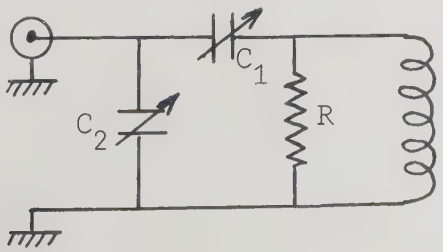
L'oscillateur, fabriqué par Polaron, délivre une onde sinusoïdale de fréquence 30 MHz, et de 5 volts d'amplitude crête à crête. Il est équipé de trois sorties : une sortie pour la référence de la détection en phase, et une sortie pour chaque canal, ces deux dernières étant reliées à deux lignes à retard variable permettant d'ajuster leur phase. Ces deux ondes traversent ensuite une porte à transistors commandée par les signaux issus du générateur d'impulsions. On obtient ainsi deux impulsions de radiofréquence de quelques volts d'amplitude.

4 - Amplificateur

L'amplificateur Polaron, type PA 24, est un amplificateur accordé à gain variable. Il peut délivrer des impulsions de 3 000 volts d'amplitude avec des temps de montée et de descente de l'ordre de 0,2 µs.

5 - Adaptation d'impédance et accord

Entre la sortie de l'amplificateur et les bobines d'émission, nous avons placé un circuit d'accord. Les capacités C_1 et C_2 permettent d'ajuster le circuit oscillant qu'elles forment avec la self induction de la bobine d'émission, à la fréquence 30 MHz. Elles permettent, en outre, d'adapter l'impédance du circuit d'émission à la sortie de l'amplificateur.



bobine Emission : $C_{1max} = C_{2max} = 100$ pF ; $R = 5 \times 470\ \Omega$

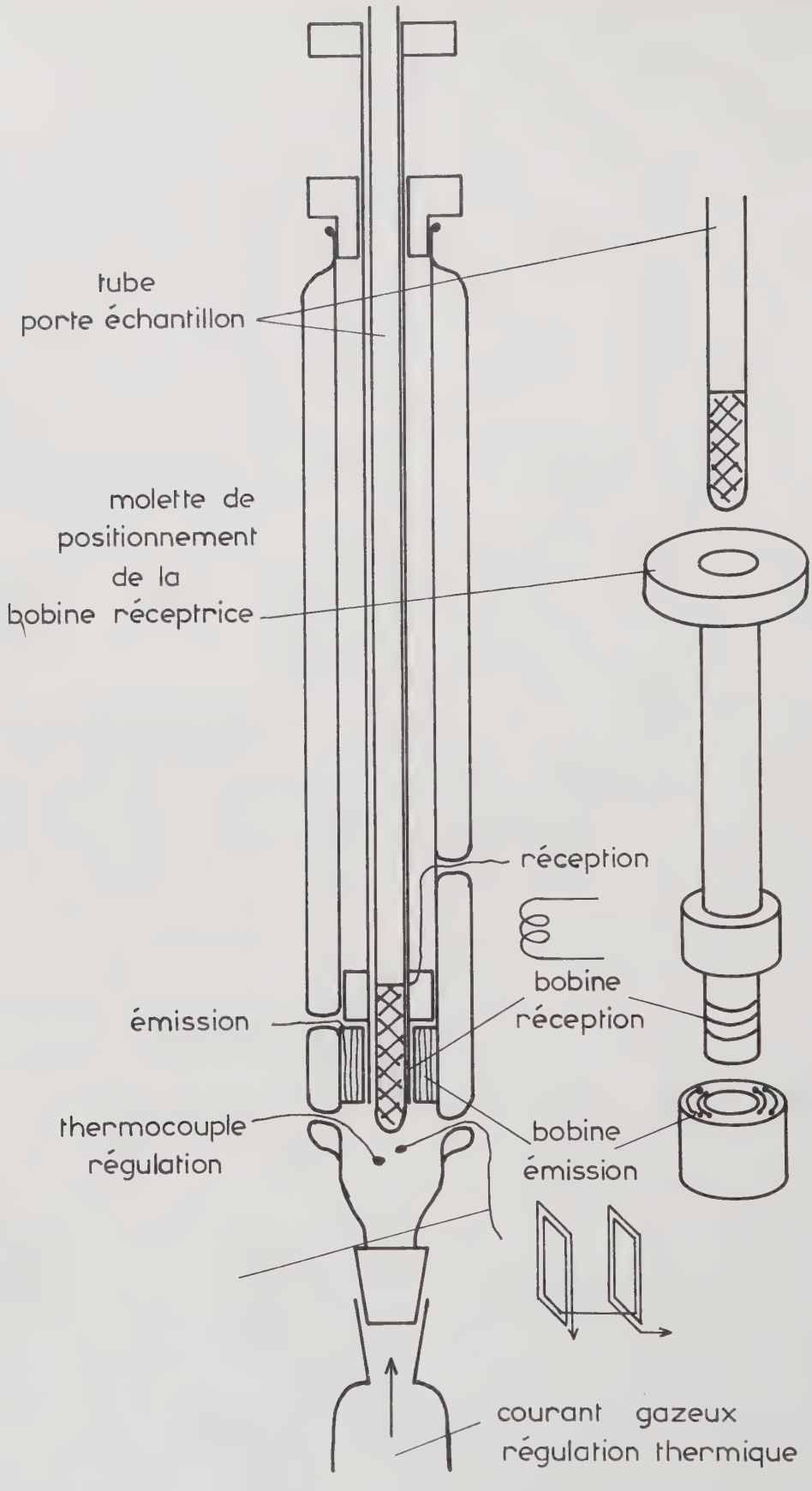

tube
porte échantillon
molette de
positionnement
de la
bobine réceptrice
réception
bobine
réception
émission
thermocouple
régulation
bobine
émission
courant gazeux
régulation thermique

Figure 25

II - Cellule de mesure

La cellule de mesure est composée :

- du tube porte-échantillon
- de la bobine d'émission
- de la bobine de réception
- d'un dispositif de mesure et de régulation de la température.

L'échantillon est placé dans un tube de verre de 7 mm de diamètre.

La conception de la cellule est soumise à certaines exigences :

- le champ doit être suffisamment homogène pour pouvoir être considéré comme constant sur le volume de l'échantillon.
- l'amplitude du signal de précession libre étant de quelques dizaines à quelques centaines de microvolts, il est impératif que le coefficient de remplissage de la bobine de réception soit élevé.
- pour éviter la surcharge du circuit récepteur, on doit rendre le couplage émission - réception minimum.
- enfin, l'ensemble doit être assez compact pour pouvoir être placé dans le champ d'un électroaimant.

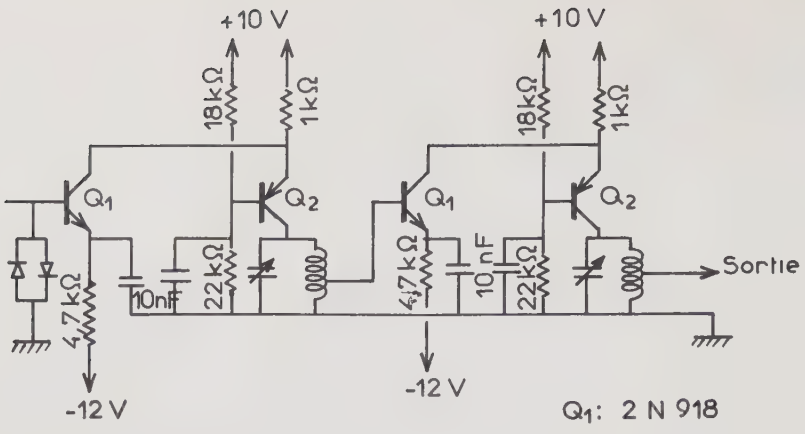
Nous avons opté pour le système dit "à bobines croisées" dans lequel l'axe de la bobine d'émission est perpendiculaire à celui de la bobine réceptrice.

La bobine d'émission est constituée de deux fois deux spires carrées d'environ 1,5 cm de côté, et placées dans la position de HELMOLTZ. Son axe est perpendiculaire à celui du tube porte-échantillon.

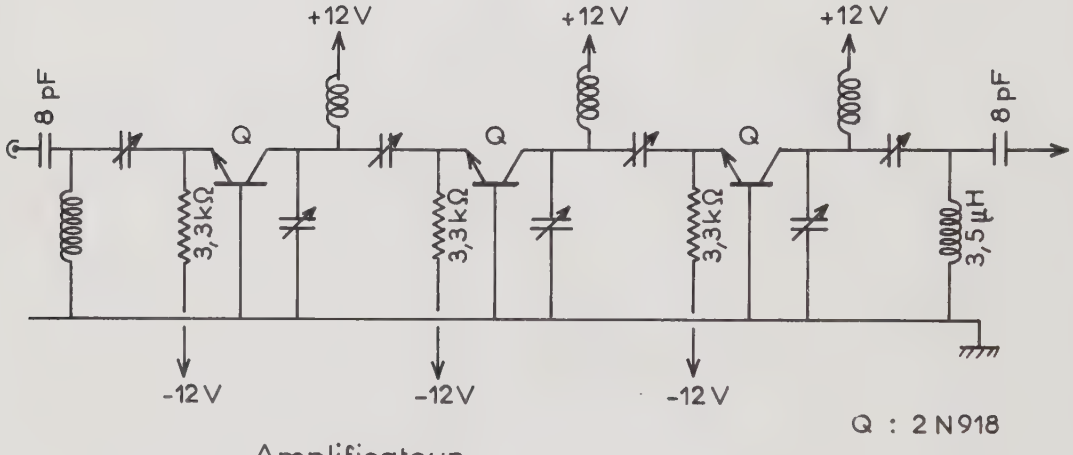
La bobine réceptrice comprend cinq spires circulaires de 9 mm de diamètre, bobinées autour du tube.

Pour assurer la tenue mécanique et l'isolation électrique des spires, la bobine d'émission a été réalisée dans un cylindre de téflon (fig. 25) de 20 mm de diamètre, percé d'un trou de 9,5 mm de diamètre. Ce trou permet l'introduction d'un manchon de téflon de 9 mm de diamètre extérieur, supportant la bobine réceptrice. Le tube porte-échantillon vient se loger dans ce manchon.

Nous remercions Monsieur DUFFOUR pour la réalisation de la partie verre de la cellule.

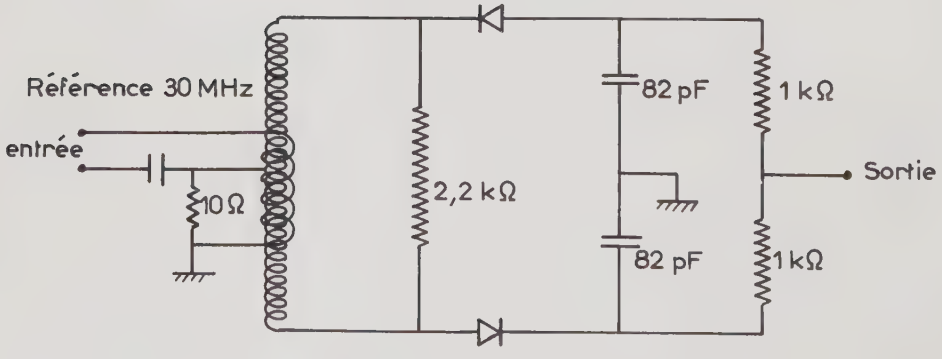


Préamplificateur



Amplificateur

Figure 26



Détecteur de phase

Figure 27

Ainsi, un jeu de 1 mm est ménagé autour du tube, permettant l'écoulement d'une veine gazeuse assurant la mise à température de l'échantillon.

La bobine d'émission étant fixée, on peut faire varier la position de la bobine réceptrice en hauteur et en rotation, de façon à rendre minimum son couplage avec la bobine d'émission.

L'ensemble est placé dans un tube double paroi assurant l'isolation thermique avec le milieu ambiant. Des traversées permettent le passage des différentes connexions.

La mesure et la régulation de la température sont effectuées par deux thermocouples placés au-dessous de l'échantillon.

III - Récepteur

1 - Préamplificateur et amplificateur (fig. 26).

Le préamplificateur comprend deux étages cascodes accordés à 30 MHz. Les transistors utilisés sont des 2N 918 et des 2N 2894. Le préamplificateur est alimenté en + 12 V et - 12 V. Les alimentations sont découplées par une self de choc et une capacité de 22 nF.

La bobine de réception est reliée directement à la base du transistor Q_1.

En outre, une paire de diodes branchées tête bêche entre l'entrée et la masse permettent de limiter la surcharge du préamplificateur pendant l'impulsion. Le gain de ce préamplificateur est de 25 dB sous une impédance de 50 Ω.

L'amplificateur comprend trois étages identiques. Les trois transistors 2N 918 sont montés " base à la masse ". La sortie du préamplificateur est reliée à l'émetteur du premier transistor par l'intermédiaire d'un circuit adaptateur. Les étages sont reliés entre eux par des capacités ajustables. L'alimentation (+ 12 V - 12 V) est découplée par une self de choc et une capacité. Le gain de l'amplificateur est de 60 dB.

Nous avons placé entre le préamplificateur et l'amplificateur un atténuateur réglable de 0 à 70 dB de façon à éviter la saturation de l'amplificateur.

2 - Détection

Nous avons équipé le récepteur d'une détection de phase, fournissant toutes les informations sur le signal.

Le schéma de ce détecteur est indiqué figure 27. L'entrée du signal est reliée à la sortie de l'amplificateur ; la référence provient de l'oscillateur pilote 30 MHz de l'émetteur. Le signal de précession libre ainsi obtenu est observé sur l'écran d'un oscilloscope.

IV - Electroaimant

Le champ H_o est créé par un électroaimant BRÜCKER, (BE 20 8).

Le champ de 7040 Gauss est produit dans un entrefer de 4,5 cm, avec une intensité de 5 ampères. La stabilité du champ est 2.10^{-6}, c'est-à-dire H_o = 7 000 G ± 7 mG.

V - Variation thermique

Le dispositif de variation de température BRÜCKER B K R 300 Z 11 a permet de réguler la température sur un domaine compris entre - 180° C et + 150° C.

Un courant gazeux traverse un serpentin plongeant dans l'azote liquide, puis est réchauffé par une résistance chauffante dans laquelle passe un courant variable.

Le circuit de régulation de ce dispositif est relié à un thermocouple placé dans le courant gazeux, après passage sur la résistance chauffante. Un second thermocouple placé au-dessous de l'échantillon permet d'enregistrer la température. La variation observée est de ± 0,5° par rapport à la température affichée.

C - TESTS ET PERFORMANCES DE L'APPAREIL

I - Sensibilité

L'amplitude du signal observé à la sortie du récepteur est proportionnelle à l'amplitude du signal de précession libre, c'est-à-dire au nombre de spins résonnant par unité de volume. L'étude restant limitée à la résonance des protons, le signal est proportionnel à C_H, concentration en protons grammes par litre.

Par exemple, sur un échantillon d'eau dopée au sulfate de cuivre ($C_H \simeq 110$), l'amplitude du signal est de 500 mV, la tension de bruit est de l'ordre de 5 mV. En reprenant les conventions habituelles de définition de la tension quadratique moyenne de bruit v_B^2 , nous avons :

$$\overline{v_B^2} = \frac{v_B}{2,5} \simeq 2 \text{ mV}$$

ρ, rapport signal sur bruit, vaut donc :

$$\rho = \frac{500}{2} = 250$$

Ramené à 1 proton gramme par litre

$$\rho_p = 2,5$$

II - Linéarité

Nous avons mesuré, dans les mêmes conditions de réglage, l'amplitude du signal de précession libre de plusieurs composés dont les concentrations en protons grammes sont différentes : chloroforme, tétrachloroéthane, dichloroéthane, benzène, acétone, hexane, cyclohexane. Les résultats sont reportés sur le graphe (fig. 28).

On constate que la réponse de l'appareil est bien proportionnelle au nombre de protons par unité de volume.

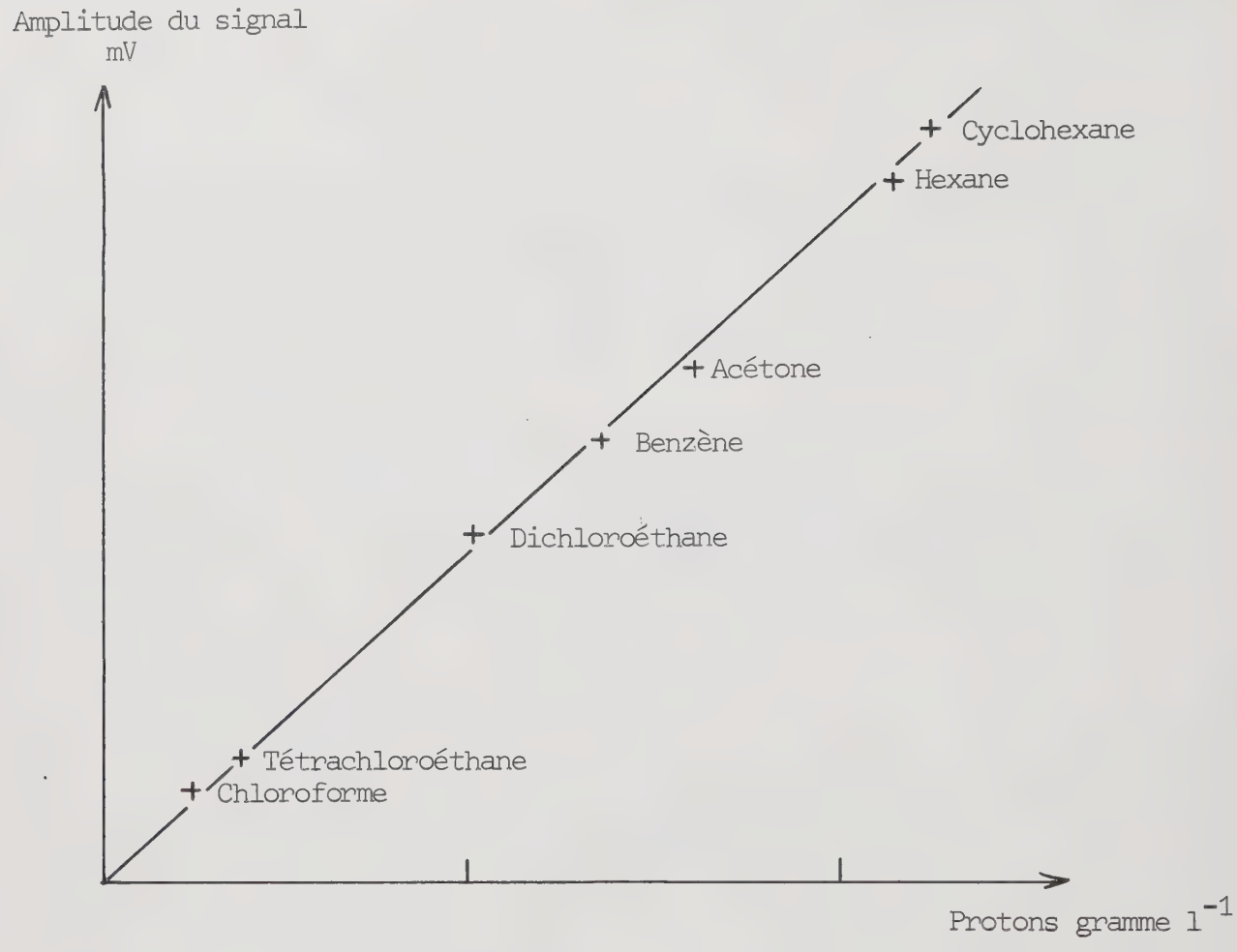


Figure 28

III - Temps de recouvrement

Le temps de recouvrement est le temps mort qui s'écoule entre la fin de l'impulsion et le début de la réponse normale du récepteur.

Plusieurs facteurs agissent sur ce temps :

- la forme de l'impulsion, dont l'enveloppe doit se rapprocher au maximum d'un signal rectangulaire,
- le couplage émission-réception.

Lorsque le réglage de la forme de l'impulsion est optimum et le couplage minimum, le temps de recouvrement est de l'ordre de 5 µs. Ceci entraîne une erreur de 5 % sur la détermination de M_o, lorsque le temps de relaxation T_2 du système de spins est de 100 µs.

- Troisième partie -

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

A - INTRODUCTION

L'étude des dérivés du naphtalène β monosubstitués a fait l'objet de nombreux travaux de radiocristallographie et d'analyse thermique différentielle. L'interprétation cohérente de ces résultats conduit à penser que ces composés asymétriques présentent deux phases séparées par une transition thermodynamique :

- à basse température, une phase ordonnée (II),
- à haute température, une phase désordonnée (I) isomorphe du naphtalène.

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous quelques caractéristiques de ces composés.

	Structure II		Transition		Structure I	Fusion	
			T	ΔH		T	ΔH
Naphtalène	$P2_{1/a}$	Maille multiple $Z = 4$ ou $Z = 8$			$P2_{1/a}$	81	4200
β Naphtol			118	1050	$P2_{1/a}$	123	4100
β Thionaphtol			52	1150	$P2_{1/a}$	81	3350
β Chloronaphtalène			20 - 50	?	$P2_{1/a}$	60	3200
β Fluoronaphtalène			- 30 ? - 50	?	$P2_{1/a}$	60	3150
β Methylnaphtalène			+ 22	830	$P2_{1/a}$	37	3000

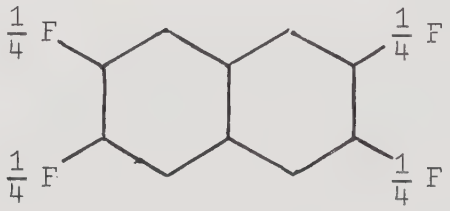
Dans ce tableau, les températures sont exprimées en degrés centigrades et les enthalpies de transition en calorie $mole^{-1}$.

Dans la plupart des cas, la phase désordonnée n'est stable que dans un faible domaine de température précédant la fusion (quelques degrés pour le β naphtol)(1).

Au contraire, la phase II du β fluoronaphtalène n'a jamais été mise en évidence ; ce composé était donc réputé n'exister que dans sa phase I désordonnée (2).

A la suite de nombreux travaux effectués sur cette série de composés par N.B. CHANH et Y. HAGET et coll. (1, 2, 3), il semble que l'on n'ait pas déterminé le type de désordre – statique ou dynamique – des phases isomorphes du naphtalène.

En effet, compte tenu des conditions de symétrie des mailles de la phase I, et d'après les deux structures proposées pour les phases I du β naphtalène thiol (2) et du β fluoronaphtalène (3), le substituant occupe statistiquement les quatre positions définies dans le schéma ci-dessous :



Deux possibilités apparaissent pour rendre compte de ces résultats :

- le désordre est dynamique, c'est-à-dire que chaque molécule se réoriente dans quatre orientations différentes,
- le désordre est statique, et, à la transition, les molécules s'orientent statistiquement dans l'espace selon les quatre orientations.

Toutes les tentatives faites jusqu'à ce jour pour mettre en évidence les mouvements de réorientation nécessaires à la répartition observée par rayons X ont échoué. Les études par R.M.N. large bande, diélectrique ou par R.Q.N. montrent qu'il n'existe pas de mouvement rapide des molécules dans la phase I jusqu'au point de fusion (2, 4).

On doit remarquer que les mesures d'enthalpie de transition ont été interprétées en utilisant l'approximation de GUNTHRIE & Mc CULLOUGH (5)

$$\Delta S_{transition} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}} = R \text{ Log } \frac{N_I}{N_{II}} = R \text{ Log } 4$$

Dans cette équation, N_I et N_{II} sont les nombres d'orientation possibles pour chaque molécule dans les phases I et II. Cela implique que le désordre est dynamique. En effet, les quatre orientations de chaque molécule du système doivent être équiprobables. Cela ne peut exister que grâce au mouvement.

Enfin, lors de l'étude des solutions solides, formées par ces composés en phase I, après syncristallisation, il a été montré par CHANH que les coefficients d'hétérodiffusion d'un composé dans l'autre étaient très élevés. Par exemple, dans le cas de la diffusion du β fluoronaphtalène dans le naphtalène, on obtient une valeur D_{400} =

D'après ces résultats, il semble possible que l'autodiffusion du β fluoronaphtalène soit facile, et donc que la fréquence des sauts de position soit assez grande pour conduire à un effet sur la relaxation.

L'ensemble de ces idées a pris récemment de l'actualité puisque J. Von SCHÜTZ, H.C. WOLF et F. NOAK (6), dans le cas du naphtalène et de dérivés méthylés, puis O. LAUER, D. STEHLIK et K.H. HAUSSER (7) pour des dérivés di et perfluorés du naphtalène, montraient que les temps de relaxation T_1 et $T_{1\rho}$ étaient imposés par divers mouvements.

Toutefois, au moins dans le cas des composés fluorés, la nature des mouvements n'a pu être définie.

Les auteurs excluent a priori la possibilité d'effet de la diffusion moléculaire et pensent que seuls les mouvements de rotation de la molécule sont responsables des variations de T_1 et $T_{1\rho}$ observées.

Disposant, avec l'appareillage $T_{1\rho}$ d'une technique de mesure permettant de déceler des mouvements dès que leur fréquence est supérieure à quelques Hertz, nous avons étudié le problème de la dynamique de ces molécules à basse fréquence.

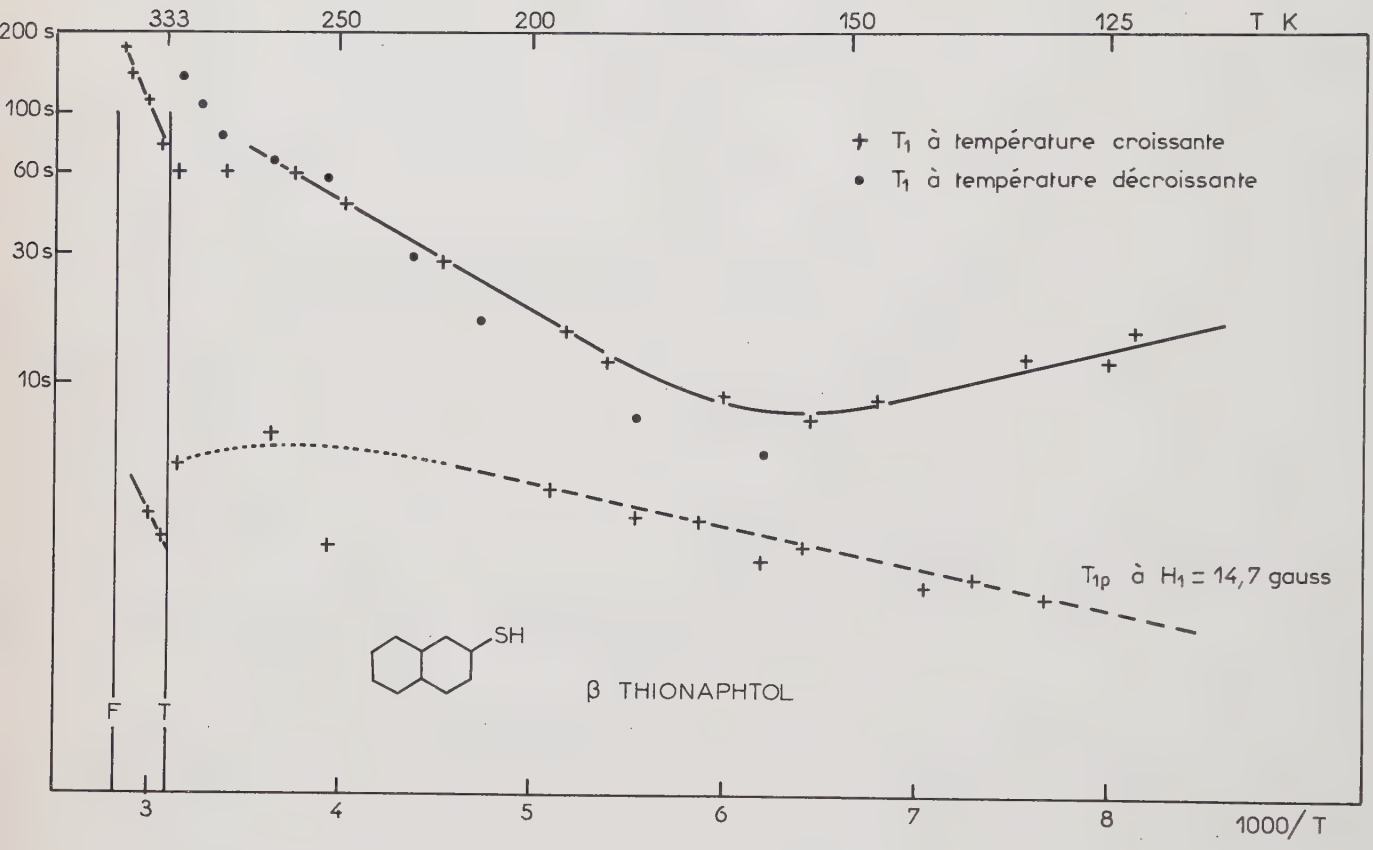

333
250
200
150
125
T K
200 s
100s
60s
30s
10s
+ T_1 à température croissante
• T_1 à température décroissante
$T_{1\rho}$ à $H_1 = 14,7$ gauss
SH
β THIONAPHTOL
F
T
3
4
5
6
7
8
1000/ T

Figure 29

B - MANIPULATIONS

1 - Mode opératoire

Nous avons mesuré les temps de relaxation T_1, $T_{1\rho}$ avec le spectromètre 30 MHz décrit précédemment en utilisant respectivement la méthode de saturation et la séquence $(\frac{\pi}{2}, \tau_{\frac{\pi}{2}})$.

Les composés utilisé nous ont été fournis par N.B. CHANH. Nous avons placé le β fluoronaphtalène sous atmosphère d'azote afin d'éviter l'oxydation.

Le cycle thermique se déroule de la façon suivante : l'échantillon est refroidi par paliers successifs jusqu'à 110 K, en ayant soin de ne pas tremper la phase haute température. Puis, il est progressivement réchauffé et les mesures sont effectuées.

2 - Résultats

- *THIONAPHTALENE* (fig. 29).

Les mesures de $T_{1\rho}$ ont été faites avec un champ H_1 = 14,7 Gauss.

Ce composé présente une transition à 322 K. Dans les conditions initiales, à température ambiante, sa structure est ordonnée. A très basse température, T_1 est de l'ordre de 15 s et $T_{1\rho}$ de l'ordre de 1,5 s. Lorsqu'on élève la température de l'échantillon, on observe une décroissance monotone de T_1, dont la valeur passe par un minimum à 217 K (T_1 = 7,5 s). Puis T_1 augmente jusqu'à 60 secondes, valeur observée aux températures voisines de celle de la transition.

D'autre part, $T_{1\rho}$ croît de façon monotone jusqu'à la température de 185 K, où il atteint la valeur de 4 secondes. Entre cette température et celle de la transition, nous n'avons pu effectuer de mesure de $T_{1\rho}$ en raison de sa valeur supérieure à 5 secondes, qu'il atteint au voisinage de la transition.

Aux températures supérieures à celle de la transition, T_1 augmente de 70 secondes jusqu'à 160 secondes à 350 K.

$T_{1\rho}$, bien que nettement plus court, croît dans un domaine de quelques secondes.

Une étude menée aux températures décroissantes nous a permis d'observer un phénomène d'hystérésis dans le domaine de températures situées endessous de celle de la transition. T_1 est nettement plus long que celui observé

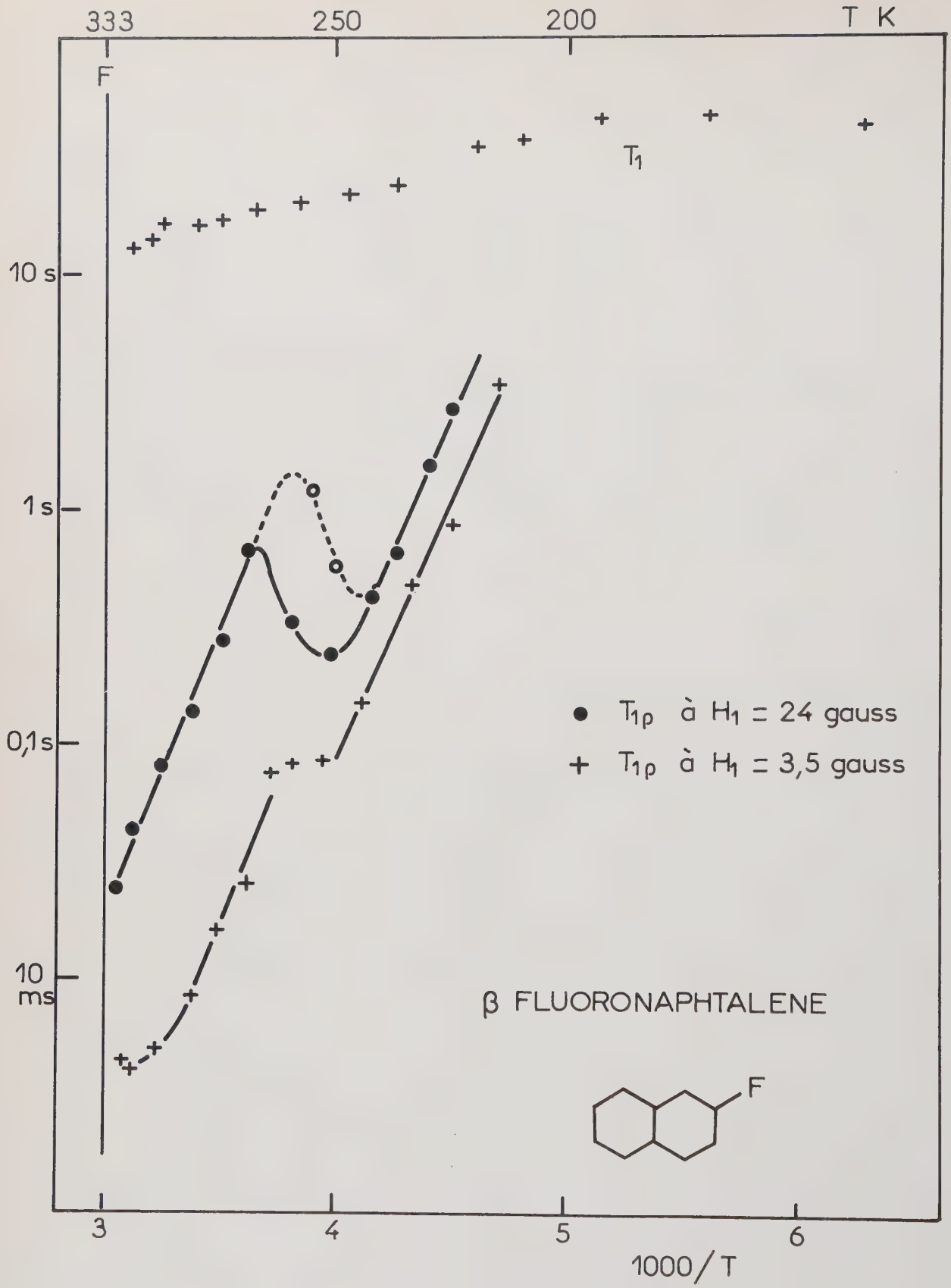

333
250
200
T K
F
T1
10 s
1 s
0,1 s
10 ms
T1ρ à H1 = 24 gauss
T1ρ à H1 = 3,5 gauss
β FLUORONAPHTALENE
F
3
4
5
6
1000/T

Figure 30

dans la phase ordonnée.

Un tel comportement n'est pas étonnant puisque les études cristallographiques nous ont appris que la phase I désordonnée est métastable pendant environ un mois à température ambiante.

- β *FLUORONAPHTALENE* (fig. 30).

Aux très basses températures, T_1 a une valeur constante voisine de 45 secondes. Vers les hautes températures, T_1 décroît jusqu'à la valeur T_1 = 13 secondes à 321,5 K.

Nous avons fait deux séries de mesures de $T_{1\rho}$, à des champs différents : 3,5 G et 24 G.

- H_1 = 3,5 Gauss

A partir de 213 K, la valeur de $T_{1\rho}$ est assez faible pour être mesurée ($T_{1\rho}$ = 3 s). Lorsqu'on élève la température, $T_{1\rho}$ décroît rapidement jusqu'à la valeur $T_{1\rho}$ = 80 ms à 253 K.

Après un palier de 15°, $T_{1\rho}$ diminue à nouveau pour atteindre un minimum $T_{1\rho}$ = 4 ms à 320 K.

- H_1 = 24 Gauss

L'allure de la courbe est sensiblement la même. Toutefois, on n'observe pas le minimum à haute température.

En outre, il se produit un phénomène d'hystérésis dans un domaine compris entre 243 K et 273 K.

C - <u>INTERPRETATION</u>

Rappelons les résultats déjà obtenus sur les temps de relaxation du naphtalène et de certains de ses composés.

<u>Naphtalène</u>

J. Von SCHÜTZ, H.C. WOLF et F. NOAK (fig.31) ont observé sur le naphtalène une diminution brusque de T_1, à partir de 273 K, traduisant l'apparition d'un mouvement de réorientation globale de la molécule.(6).

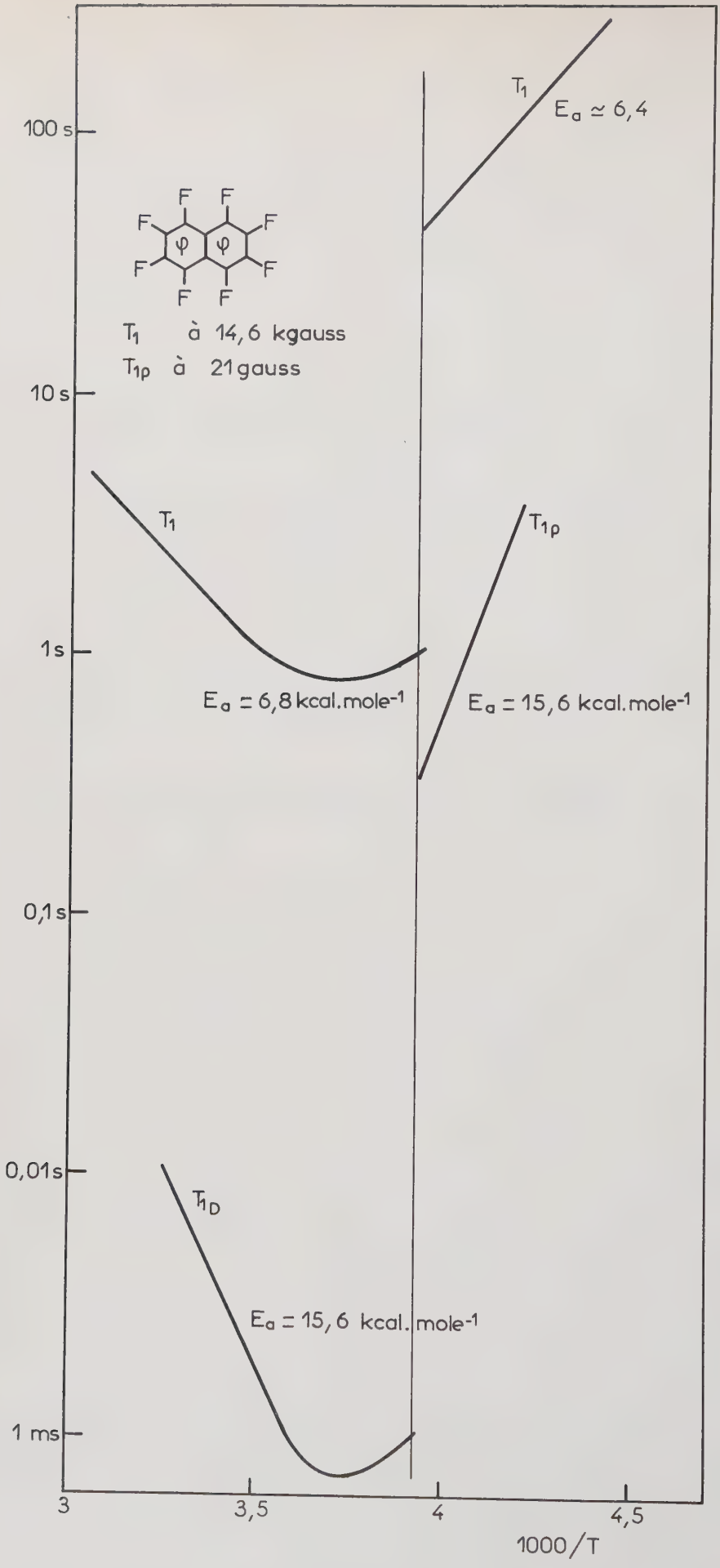

100 s
10 s
1 s
0,1 s
0,01 s
1 ms
T1
Ea ≃ 6,4
T1 à 14,6 kgauss
T1ρ à 21 gauss
T1
Ea = 6,8 kcal.mole-1
T1ρ
Ea = 15,6 kcal.mole-1
T1D
Ea = 15,6 kcal.mole-1
3
3,5
4
4,5
1000/T

Figure 32

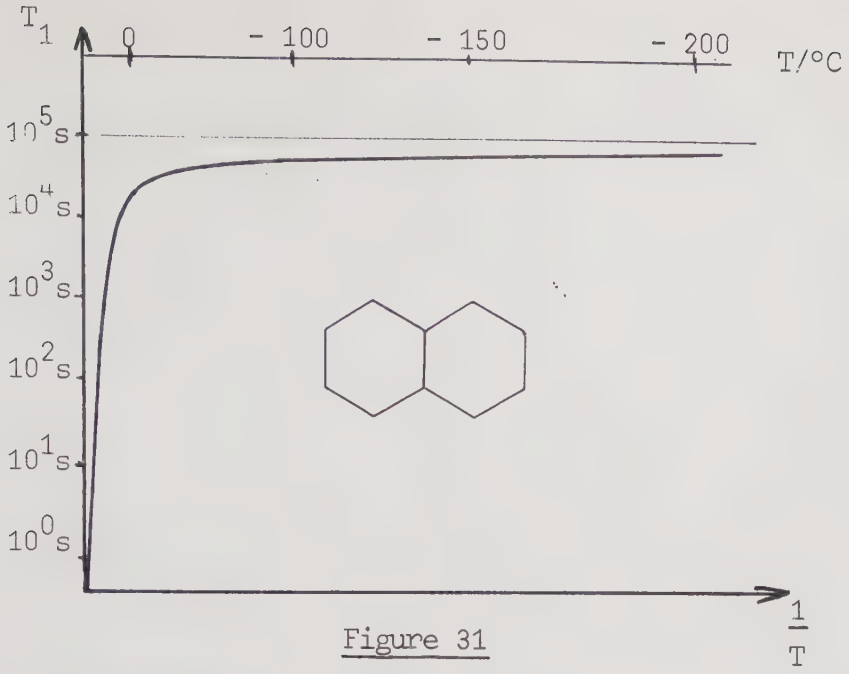


Figure 31

Octofluoronaphtalène

LAUER, STEHLICK, HAUSSER ont étudié le naphtalène totalement fluoré.

Les courbes de T_1, $T_{1\rho}$ et T_1 dipôlaire traduisent l'existence de deux mouvements apparaissant de part et d'autre de la transition à 260 K, et dont les énergies d'activation sont différentes (fig. 32) (7).

L'hypothèse de la diffusion moléculaire est écartée par les auteurs qui pensent que ces courbes traduisent l'existence de réorientations moléculaires autour de l'axe perpendiculaire au plan de la molécule.

Difluoronaphtalène

Les auteurs cités précédemment ont également étudié le difluoronaphtalène 1.5. Là également, il apparaît deux mouvements d'énergies d'activation différentes (fig. 33). Les auteurs n'ont pas déterminé la nature de ces deux mouvements. Nous avons, en outre, porté sur la figure 33 la courbe (+++) de $T_{1\rho}$ que nous avons obtenue pour le β fluoronaphtalène à H_1 = 3,5 Gauss.

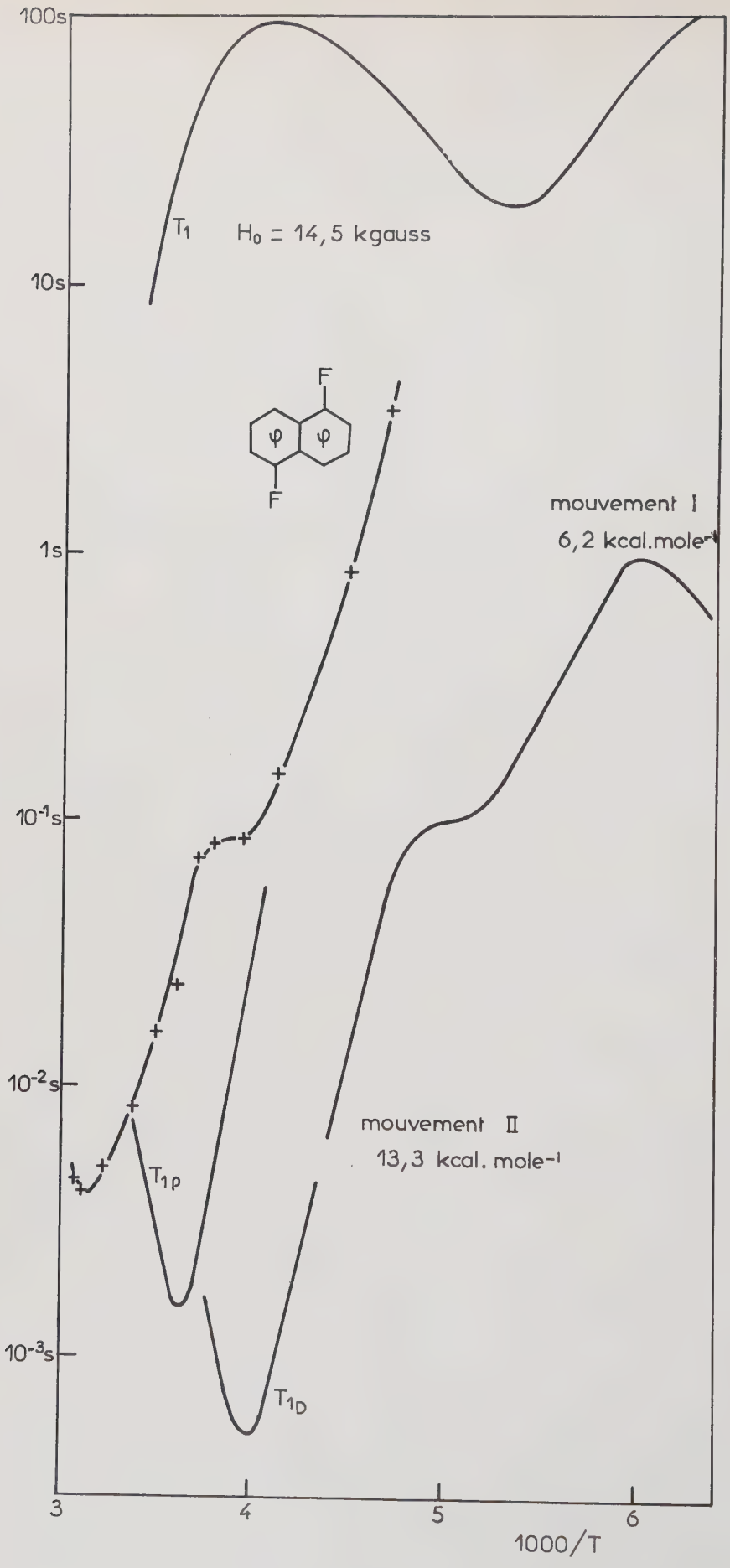

100s
10s
1s
10^{-1}s
10^{-2}s
10^{-3}s
T_1
H_0 = 14,5 kgauss
F
F
mouvement I
6,2 kcal.mole^{-1}
mouvement II
13,3 kcal. mole^{-1}
$T_{1\rho}$
T_{1D}
3
4
5
6
1000/T

Figure 33

2 - Interprétation de nos résultats

1 - β thionaphtol

Le minimum de T_1 observé aux basses températures traduit l'existence d'un mouvement que nous attribuons à la réorientation du substituant SH.

Un tel mouvement affecte de façon prépondérante le temps de relaxation du proton SH. Cependant, toutes les interactions dipôlaires sont perturbées et la relaxation observée est la relaxation moyenne des différents protons.

La courbe de T_1 passant par un minimum à la température 155 K, on peut prévoir un minimum de $T_{1\rho}$ à très basse température.

En effet, au minimum de T_1,

$$\omega_o \tau_c = 0,62$$

$$\tau_c = \frac{0,62}{2,675\ 10^4 \times 7\ 10^3} = 3,3\ 10^{-9}\ s$$

Lorsque $T_{1\rho}$ atteint sa valeur minimum,

$$\omega_1 \tau_c = 0,5$$

Les mesures ayant été effectuées avec un champ H_1 de 14,7 G.

$$\tau_c = \frac{0,5}{2,675\ 10^4 \times 14,7} = 1,27\ 10^{-6}\ s$$

L'écart entre les deux températures correspondant au minimum est

$$\Delta \left(\frac{1}{T}\right) = \frac{R}{E_a} \Delta \log \tau_c$$

E_a étant l'énergie d'activation du mouvement de l'ordre de 1 kilocalorie, la température du minimum de $T_{1\rho}$ serait donc très inférieure à 100 K.

On peut remarquer que les pentes des deux branches de part et d'autre du minimum de T_1 sont différentes.

$$E_a \text{ HT} = 1{,}83 \text{ Kcal mole}^{-1}$$

$$E_a \text{ BT} = 0{,}79 \text{ Kcal mole}^{-1}$$

Par contre, les pentes des courbes de T_1 et $T_{1\rho}$ à basse température sont sensiblement les mêmes.

Il s'ensuit que la courbe $\log(\tau_c) = f(\frac{1}{T})$ n'est pas une droite.

Plusieurs interprétations permettent d'expliquer de tels faits :

- Tous les protons du système n'étant pas équivalents, le temps de relaxation mesuré est dû à la superposition des contributions des différents types de protons.

- Les mouvements de groupes de faible moment d'inertie, tels que le groupe SH par rapport à l'axe CS, peuvent avoir lieu de façon prépondérante par sauts à haute température ou par effet tunnel, à basse température.

Ce processus est d'autant plus important que la température est basse et que le moment d'inertie est faible (8).

De nombreuses études ont prouvé l'existence de mouvements par effet tunnel dans les composés méthylés (9).

Bien que, dans l'état actuel de notre étude, on ne puisse pas conclure, la deuxième hypothèse nous semble la plus probable.

On remarquera qu'aux températures voisines de celle de la transition, les courbes de T_1 et $T_{1\rho}$ s'incurvent alors qu'aucun mouvement n'apparaît de façon sensible.

Dans la phase II ordonnée, aucun mouvement n'apparaît, sinon à des fréquences inférieures à 10 Hz.

La transition conduit à la phase I. On constate alors, dans le faible domaine d'existence de cette phase, une variation rapide de T_1. Cette courbe peut être interprétée comme étant la partie de la courbe classique de T_1, située au-delà du minimum. Il en résulte que le mouvement imposant la relaxation est de haute fréquence, $\tau_c < \tau_{c \text{ mini}} = 3{,}3\ 10^{-9}$ s.

Cette interprétation implique que $T_{1\rho} = T_1$. Or, cela n'est pas observé. L'existence d'un mouvement agissant sur $T_{1\rho}$ pourrait expliquer cette anomalie.

Enfin, rappelons que la largeur de la raie et le second moment des phases I et II sont sensiblement les mêmes (2).

A première vue, ces faits semblent incompatibles. En effet, si le mouvement imposant la variation de T_1 est de fréquence élevée, la largeur de raie et le second moment doivent diminuer.

L'analyse des mouvements possibles montre toutefois qu'il existe une solution logique : en effet, le mouvement moléculaire le plus probable est celui de réorientation par rapport à l'axe perpendiculaire au plan de la molécule. Cet axe est binaire et non plus ternaire comme dans les dérivés benzéniques.

Le calcul de la réduction du second moment dans ce cas est simple pour un tel mouvement.

En effet, tous les vecteurs interprotoniques étant perpendiculaires à l'axe, le second moment intramoléculaire n'est pas affecté par ce mouvement (10).

Par contre, la partie intermoléculaire est faiblement affectée (1 ou 2 G^2).

Cet écart est de l'ordre de grandeur de l'incertitude des mesures des seconds moments.

Il n'y a donc pas d'incompatibilité entre les différents résultats de R.M.N.. S'il en est ainsi, ce mouvement rapide devrait être décelé par étude diélectrique.

2 - ß fluoronaphtalène

Jusqu'ici, on ne connaissait que la forme I désordonnée de ce composé dans le domaine exploré (de 133 K à la fusion). Il offrait la particularité par rapport aux autres composés de la série, de permettre l'étude de la dynamique de la phase I sur un large domaine de température.

La courbe de $T_{1\rho}$ observée (fig. 30) présente une particularité mise en évidence au cours des mesures faites pendant les cycles thermiques successifs. Dans le domaine de 240 à 270 K, on observe une hystérésis nette de $T_{1\rho}$. Un tel phénomène ne peut être lié à la variation de fréquence d'un mouvement simple au sein d'une phase cristalline unique. En effet, les mouvements moléculaires sont dûs à l'énergie thermique. A l'équilibre thermique, à température donnée, les mouvements ont toujours la même fréquence, et T_1 et $T_{1\rho}$ sont constants. Après avoir éliminé les artefacts de mesure, nous avons expliqué cette hystérésis par un changement de phase cristalline dans ce domaine de température. Si l'on admet que lors de l'abaissement de température, de l'ambiante à 200 K, la phase I s'est transformée en phase II, la courbe de $T_{1\rho}$ tracée lors du réchauffement traduit l'existence d'un mouvement de basse fréquence dans cette phase II ordonnée. Sur un domaine de quelques dizaines de degrés, $T_{1\rho}$ augmente, passe par un maximum puis diminue. Lors de l'étude à

température décroissante, la courbe de $T_{1\rho}$, d'abord confondue avec la branche haute température obtenue à température croissante, continue à croître, jusqu'à un maximum situé dix degrés plus bas que le précédent. A température plus basse, on retrouve la branche basse température décrite précédemment à température croissante. Il faut donc admettre une transformation de phase qui se produit entre 240 et 270 K, pendant les quelques heures que dure cette série de mesures.

Cette interprétation est en contradiction flagrante avec les résultats déjà cités d'étude radiocristallographique et de l'analyse thermique différentielle (3).

Cependant, à partir des conclusions précédentes, N.B. CHANH a pu mettre en évidence une transition par ATD, en prenant soin de ne pas geler la phase haute température. Il semble qu'il s'agisse d'une assez large bosse du diagramme thermique, difficile à mettre en évidence sans précautions, ce qui explique l'absence d'informations antérieures.

Le fluorure existe donc sous deux formes, comme tous les autres termes de la série :

Une phase I à haute température

Une phase II aux températures inférieures à 240 K.

Une étude de RX devrait permettre de caractériser la phase ordonnée à basse température.

Nous pouvons en outre faire quelques remarques concernant la variation de T_1 et $T_{1\rho}$:

T_1 varie très peu. A basse température, sa valeur est comprise entre 40 s et 50 s. Ces valeurs correspondent à l'absence de tout mouvement, la relaxation ayant alors lieu par l'intermédiaire des traces d'impuretés paramagnétiques contenues dans l'échantillon. Ceci prouve que, jusqu'à la fusion, aucun mouvement moléculaire de haute fréquence n'intervient.

Au contraire, la variation de $T_{1\rho}$ et l'observation d'un minimum de $T_{1\rho}$ à T = 317 K pour H_1 = 3,5 G montrent l'existence d'un mouvement basse fréquence :

$$\nu = \frac{\omega_1}{2\pi} = 14{,}7 \text{ kHz}$$ à la température du minimum.

A partir de la pente de $T_{1\rho}$ aux basses températures, on détermine l'énergie d'activation de ce mouvement : $E_a = 11 \pm 1$ Kcal mole^{-1}.

Il reste à définir la nature du mouvement. Seule la mesure de $T_{1\rho}$ minimum peut nous renseigner. En effet, plus le mouvement moyennise les champs dipôlaires, et plus $T_{1\rho}$ est court.

Faute de disposer d'une étude large bande complète, nous connaissons la largeur de raie à 300 K : 7,5 ± 0,5 G.

Cette valeur est comparable à celle de 8 à 10 G obtenue par GUPTA (4) sur les naphtols, et qui correspond au réseau rigide.

Rappelons que ANDREW a mesuré et calculé des seconds moments de l'ordre de 9 à 10 G^2 pour le naphtalène en réseau rigide (11). Si nous admettons que la valeur du second moment en réseau rigide est du même ordre de grandeur pour le β fluoronaphtalène, la nature du mouvement nous permet de calculer la réduction du second moment, et donc la valeur de $T_{1\rho}$ minimum.

Considérons l'effet de la réorientation par rapport au pseudo axe perpendiculaire au plan de la molécule. Cet axe est un axe binaire et par conséquent, le second moment est peu affecté par ce type de mouvement : la contribution intramoléculaire n'est pas modifiée puisque les vecteurs interprotoniques sont perpendiculaires à l'axe (10). La contribution intermoléculaire est elle-même peu affectée. Sa valeur est de 6,9 G^2 pour le naphtalène en réseau rigide (11). Cette valeur ne peut être réduite de plus de 3 G^2.

Dans ces conditions, on doit conclure que

$$\Delta S_{mod} \simeq 1 \text{ à } 3 \text{ } G^2 \qquad (*)$$

La valeur de $T_{1\rho}$ minimum théorique prévue est

$$T_{1\rho \text{ mini}} > 0{,}5 \text{ ms pour } H_1 = 3{,}9 \text{ G}$$

La valeur expérimentale observée est supérieure :

$$T_{1\rho \text{ mini}} \simeq 4 \text{ ms}$$

Cette valeur correspond à ΔS modulé ≃ 0,5 G^2

Si l'on envisage l'effet de mouvements différents, on constate immédiatement que la réorientation par rapport à d'autres pseudo axes de la molécule conduit à des réductions du second moment plus importantes, et donc à des valeurs de $T_{1\rho \text{ min}}$ beaucoup plus faibles.

(*) Voir première partie, paragraphe C-4.

Par exemple, le mouvement par rapport à l'axe dans le plan de la molécule moyennise à la fois les contributions intra et intermoléculaires au second moment et on obtiendrait dans ces conditions des valeurs de $T_{1\rho}$ min inférieures à 0,2 ms.

Il semble donc probable que le mouvement basse fréquence mis en évidence par son effet sur $T_{1\rho}$ dans la phase I, soit le mouvement de réorientation par rapport à l'axe A_2 perpendiculaire au plan de la molécule.

L'évolution de $T_{1\rho}$ dans la phase II correspond sensiblement à celle observée dans la phase I.

Il est donc permis de penser que l'on est en présence du même mouvement, la variation de τ_o à la température de transition suffisant à expliquer la discontinuité de la courbe.

CONCLUSION

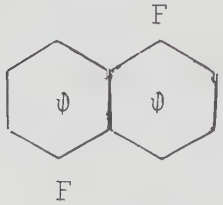
Les résultats obtenus sur le β thionaphtol et le β fluoronaphtalène par les mesures de T_1 et $T_{1\rho}$ sont particulièrement intéressantes puisqu'elles prouvent que dans les phases désordonnées, il existe au moins un mouvement que nous identifions comme une réorientation autour de l'axe pseudo binaire perpendiculaire au plan moléculaire.

Ce mouvement serait, à notre avis, celui qui affecte également les composés di et perfluorés aux basses températures, désigné par le terme de mouvement II par O. LAUER, D. STEHLIK, K.H. HAUSSER (7).

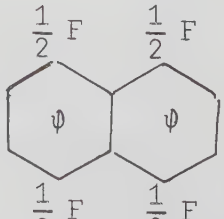
Remarquons à ce propos que dans le cas du composé 1-5 difluoré, ce mouvement peut avoir lieu dans la phase ordonnée, puisque la molécule possède un axe binaire vrai.

Il est donc probable que le deuxième mouvement affectant T_1 et $T_{1\rho}$ à haute température soit un mouvement de réorientation hors du plan, impliquant alors l'existence d'une transition homologue de celle des composés substitués du naphtalène. Toutefois, si la phase haute température est isomorphe du naphtalène, la transition ne doit plus correspondre qu'à $\Delta S = R \log 2$.

On a ainsi, dans la phase désordonnée :



ordre



désordre

Au contraire, dans le composé 1-8 difluoré, l'axe de symétrie de la molécule est dans le plan. Si, comme dans les composés β substitués, le premier mouvement est celui par rapport à l'axe perpendiculaire au plan de la molécule, il doit exister une transition à basse température.

Ces résultats méritent d'être confirmés par une étude fine par large bande classique. Cependant, en raison de la longueur de T_1, ces mesures de second moment ne peuvent être faites qu'en dopant les cristaux avec des composés paramagnétiques ou en les irradiant.

D'autre part, on voit que souvent, seul $T_{1\rho}$ est sensible au mouvement et que cette technique constitue une méthode de choix pour cette étude. Ces résultats pourraient être approfondis en étudiant d'autres termes de la série, tels les dérivés méthylés.

Enfin, ces composés donnant des solutions solides avec le naphtalène, il serait intéressant d'étudier l'effet du mélange sur les mouvements détectés.

CONCLUSION

Nous avons réalisé un spectromètre de résonance magnétique nucléaire à impulsions, fonctionnant à 30 MHz.

La résonance du proton est observée dans un champ magnétique stabilisé à 7 000 Gauss.

Les impulsions de radiofréquence sont commandées par un programmeur permettant de faire varier leur phase, leur durée entre 0,2 microsecondes et 2 secondes, et l'écart entre deux impulsions, de 0,2 µs à 20 secondes. Les séquences ainsi réalisées peuvent être déclenchées manuellement ou automatiquement avec une période de répétition variant de 100 µs à 4 secondes.

L'amplitude du champ tournant H_1 créé par ces impulsions au niveau de l'échantillon est ajustable entre 0 et 30 Gauss.

Le temps de recouvrement du récepteur est de l'ordre de 5 à 10 microsecondes dans les conditions normales d'utilisation.

Le rapport signal sur bruit mesuré sur les signaux de précession libre, est de l'ordre de 2,5 par proton-gramme litre^{-1}, sans filtrage.

Nous avons ainsi déterminé les temps de relaxation T_1 et $T_{1\rho}$ avec une incertitude de 5 %.

Nous avons conçu la cellule de mesure de façon à pouvoir faire varier la température de l'échantillon entre 100 K et 400 K.

Après avoir testé l'appareil, nous l'avons utilisé dans l'étude de dérivés β substitués du naphtalène : β thionaphtol et β fluoronaphtalène.

En particulier, nous avons mis en évidence l'existence dans le β-fluoronaphtalène, d'une transition thermodynamique au voisinage de 250 K.

La structure de ce composé à température ambiante étant désordonnée, cette transition était prévisible, mais elle n'avait jamais été décelée jusqu'ici.

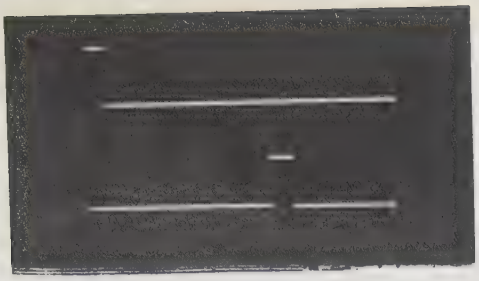
L'interprétation des variations de $T_{1\rho}$ nous a également permis de conclure à l'existence de mouvements de réorientation moléculaire vraisemblablement par rapport à l'axe pseudobinaire perpendiculaire au plan de la molécule. L'énergie d'activation de ce mouvement est de 11 Kcalorie $mole^{-1}$.

Dans le cas du β thionaphtol, nous n'avons décelé dans la phase ordonnée, que le mouvement du substituant, qui régit les variations de T_1 et $T_{1\rho}$.

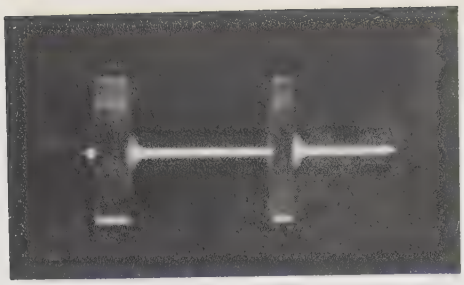
L'énergie d'activation de ce mouvement est de l'ordre de 1 Kcalorie $mole^{-1}$.

Après la transition, dans la phase désordonnée, un mouvement rapide de la molécule apparaît. Il est caractérisé par une énergie d'activation de 7 Kcalorie $mole^{-1}$.

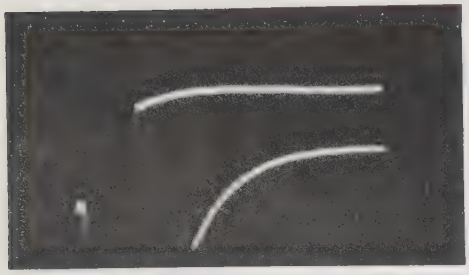
Ces résultats montrent l'intérêt de la mesure du temps de relaxation $T_{1\rho}$ puisque seule cette technique a permis de déceler ces mouvements.



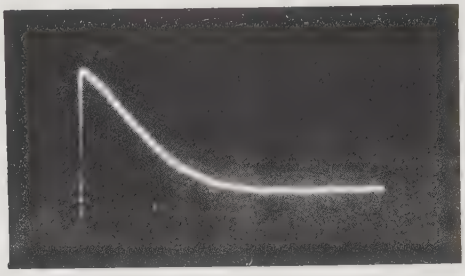
Sorties du programmeur
Séquence de deux impulsions
Echelle 5 µs/cm



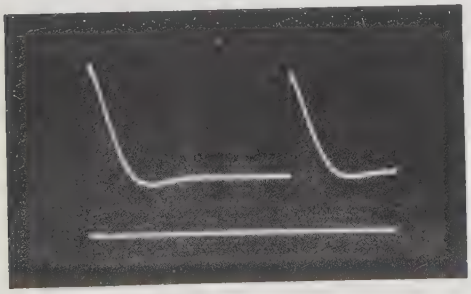
Bobine d'émission
Séquence de deux impulsions
de radiofréquence
Echelle 5 µs/cm



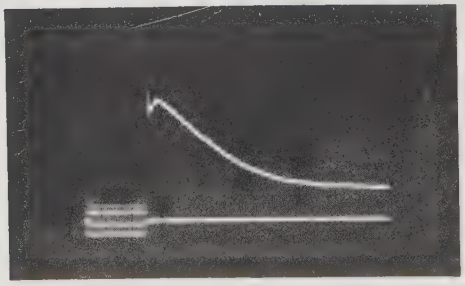
Temps de recouvrement
a) sans réglage
b) en minimisant le couplage
émission-réception
Echelle 5 µs/cm



Signal de précession libre
Eau dopée
Echelle 100 µs/cm



Mesure de T_1
Signaux de précession libre
obtenus avec une séquence $\frac{\pi}{2}\ \tau\ \frac{\pi}{2}$
Echelle 20 µs/cm



Mesure de $T_{1\rho}$
Signal de précession libre
obtenu avec une séquence $\frac{\pi}{2}, \tau \frac{\pi}{2}$
Echelle 100 µs/cm

BIBLIOGRAPHIE

Première partie : voir par exemple

- A. ABRAGHAM - Les principes du magnétisme nucléaire - PUF 61.

- Thomas C. FARRAR, Edwin D. BECKER - Pulse and Fourier Transform NMR - Introduction to theory and methods - Academic Press 1971.

- Thèse J.M. CHEZEAU - Bordeaux 1970.

- J.G. POWLES et J.H. STRANGE - Proc. Phys. Soc. 82, 6 (1963).

Troisième partie

1) BAUMGARTH, Thèse 3ème cycle, Bordeaux 1968
   A.P. LENCREROT, Thèse 3ème cycle, Bordeaux 1969.
2) N. CHEZEAU, Thèse 3ème cycle, Bordeaux 1971.
3) N.B. CHANH et Y. HAGET, Acta Cryst, à paraître.
4) R.C. GUPTA, J Phys. Soc. Japan, 23, 140 (1967).
5) G.B. GUNTHRIE et J.P. Mc CULLOUGH, J. Phys. Chem. Solids, 18, 53 (1961).
6) J. Von SCHÜTZ, H.C. WOLF et F. NOACK, p. 644 - Proceeding XVIe coll. Ampère - Bucarest 1970. Edit. I. URSU, Publ. House Acad. Roumania 1971.
7) O. LAUER, D. STEHLIK et K.H. HAUSSER, J. Magnetic Resonance 6, 524, 1972.
8) T.P. DAS, J. Chem. Phys., 27, 763, 1957.
9) J. HAUPT et W. MÜLLER-WARMUTH, Z. für Naturfoschung 23 a, 208, 1968.
10) R.G. EADES, Thèse St Andrew 1952.
11) E.R. ANDREW, J. Chem. Phys. 18, 601 (1950).

Vu et approuvé

Bordeaux, le

Le Président de l'Université

de Bordeaux I

Imprimerie du C.R.P.P.

33 - TALENCE

- 1972 -